7991/2

Untersuchungen mit Hilfe des Dampfdruck-thermometers, insbesondere an Gleichgewichts-systemen mit festem Kohlendioxyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Eugen Schulte
aus Lüdenscheid.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MARBURG
Buch- und Steindruckerei KÖSTER & SCHELL
1919

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen am 10. Dezember 1914.

Berichterstatter: Professor Dr. **Richarz.**

Gutachter: Privatdozent Dr. **Flade.**

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung 5

B. Messungen an Kältebädern

I. Das System Kohlendioxyd-Aethyläther 6

II. Andere Mischungen 20

a) Kohlendioxyd-Aethylchlorid 22

b) Kohlendioxyd-Schwefeldioxyd . . . 28

c) Kohlendioxyd-Methyläther 34

d) Kohlendioxyd-Chlor 38

e) Kohlendioxyd-Schwefelwasserstoff . 43

f) Uebersicht 57

III. Die verschiedenen Formen des Dampfdruckthermometers und Nachweis des hydrostatischen Einflusses 58

C. Verwendung des Dampfdruckthermometers bei der Ebullioskopie 77

D. Zusammenfassung der Hauptergebnisse . . 90

A. Einleitung.

In einer Untersuchung über die Temperatur von Kältebädern mit festem Kohlendioxyd von A. Thiel und E. Caspar[1]) ist ein Dampfdruckthermometer beschrieben worden, mit dessen Hilfe Temperaturunterschiede leicht und einfach gemessen werden können. Unter einem Dampfdruckthermometer ist dort eine Vorrichtung verstanden, die es ermöglicht, Dampfdruckänderungen eines reinen Stoffes zu messen, aus denen dann, vorausgesetzt, daß die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur bekannt ist, die zugehörigen Temperaturänderungen berechnet werden können. Dieses Thermometer war in der Hauptsache dazu gebraucht worden, die Temperatur in Gleichgewichtssystemen, bestehend aus Mischungen von verhältnismäßig hoch siedenden organischen Flüssigkeiten (Aether, Alkohol, Aceton) mit festem Kohlendioxyd, im Vergleich mit der des reinen festen Kohlendioxyds festzulegen. Dabei ergab sich, daß die Anschauungen von B. Roozeboom[2]) über die Temperaturverhältnisse in Mischungen mit Kohlensäureschnee beim Aetherbade grundsätzlich zutreffen. In Verbindung damit sind in dem von B. Roozeboom angegebenen Isobarenschnitt durch die Raumfigur die das Dreiphasensystem begrenzenden Punkte für das System CO_2—Aether bestimmt worden. In der vor-

1) Z. f. physik. Ch. 86, 257—293 (1914).

2) B. Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte (Band II, 1 Seite 340—342).

liegenden Arbeit sollten nun zunächst auch die übrigen Teile des in allgemeinen Umrissen feststehenden Diagramms für dasselbe System durch den Versuch genau festgelegt werden. Sodann lag es nahe, die Temperaturuntersuchung auch auf Mischungen von CO_2—Schnee mit tiefer siedenden Flüssigkeiten auszudehnen und zu prüfen, ob auch bei solchen Bädern die Roozeboomschen Voraussagen noch zutreffen.

Weiterhin soll über Versuche berichtet werden, den bei Temperaturbestimmungen in flüssigen Bädern auftretenden hydrostatischen Einfluß mittels des Dampfdruckthermometers einwandfrei nachzuweisen und in Rechnung zu ziehen. Gleichzeitig sollen an dieser Stelle auch die verschiedenen Formen der verwandten Thermometer beschrieben werden.

Zuletzt folgen dann die Ergebnisse, die bei der Anwendung der Temperaturmessung mit Hilfe des Dampfdruckthermometers auf die Ebullioskopie erhalten wurden.

B. Messungen an Kältebädern.

I. Das System Kohlendioxyd-Aethyläther.

Auf eine nähere Erörterung des Isobarenbildes, das in der eingangs erwähnten Abhandlung eingehend erklärt wird, kann an dieser Stelle verzichtet werden. Zur Orientierung soll nur Folgendes wiederholt werden. Der Druck, für den der Schnitt (Fig. 1.)[1]) gelten soll, ist gleich dem herrschenden Barometerstand (im Mittel 750 mm). JC gibt uns die Zusammensetzung der gasförmigen Phase an, wenn nach und nach so viel Aether zu festem CO_2 hinzugegeben wird, daß der CO_2—Dampf gerade mit Aether gesättigt ist. Dabei sinkt die Gleichgewichtstemperatur des CO_2—Schnees entsprechend der Verminderung

1) Siehe die Figurentafel im Anhang.

des Partialdrucks der CO_2—Komponente im Dampfraum vom Sublimationspunkte J des reinen festen CO_2 bis A. Durch A, J und C gehen also die Begrenzungslinien des Zweiphasensystems: CO_2 (fest) und CO_2-Gas—Aetherdampf hindurch. In C tritt dann beim weiteren Hinzufügen von Aether eine neue Phase auf, nämlich die für CO_2—Schnee als Bodenkörper gesättigte ätherische Lösung. Bis zum Punkte D, wo infolge fortgesetzten Aetherzusatzes die letzte Spur des festen CO_2 verschwindet, haben wir Temperaturkonstanz. C und D bilden somit die das Dreiphasensystem begrenzenden Punkte unseres Schnittes. Vergrößert man die Aetherkonzentration noch mehr, so sind jenseits von D zwei Zweiphasengebilde möglich, entweder Lösung neben Dampf ohne festes CO_2, oder Lösung und festes CO_2 bei Abwesenheit von Dampf. Im ersten Falle sind steigende Gleichgewichtstemperaturen längs der Kurve DF, im letzten sinkende längs der Kurve DK zu erwarten. K ist der Schnitt der letzteren Kurve mit der unteren Temperaturgrenze des Isobarenbildes. In F vereinigt sich endlich die Dampfkurve CF mit der Siedekurve DF; F ist also der Siedepunkt des reinen Aethers bei dem Druck, für den das Diagramm gelten soll. Für das System CO_2—Aether hat sich praktisch ein Zusammenfallen der Punkte J, A und C ergeben. Es kam nun darauf an, den genauen Verlauf der Kurven CF, DF und DK festzustellen. Dabei wurden dann noch einmal die Punkte C und D bestimmt, jedoch in anderer Weise, als es Caspar[1]) getan hatte.

Die bei der Untersuchung der Flüssigkeits- und Dampfzusammensetzung angewandte Methode unter-

1) Eduard Caspar: Eine neue Methode zur Messung kleiner Temperaturdifferenzen, angewandt auf die Untersuchung der Temperaturverhältnisse in Kältemischungen mit Kohlensäureschnee. Inaugural-Dissertation, Marburg 1913, S. 66.

scheidet sich von der Casparschen darin, daß sowohl CO_2 als auch Aether gravimetrisch bestimmt wurden. In einem mit konz. H_2SO_4 gefüllten Absorptionstürmchen wurde der Aether und in einem dahinter geschalteten Natronkalkrohr das CO_2 aufgefangen. Diese einfache Methode erwies sich aus dem Grunde als anwendbar, weil das sowohl von reiner konz. Schwefelsäure als auch von Aethylschwefelsäure absorbierte CO_2 durch Hindurchleiten von trockener, CO_2—freier Luft wieder aus der Flüssigkeit entfernt werden kann, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt hatte. Es war zu diesem Zweck ein mit H_2SO_4 bezw. mit Aether+H_2SO_4 beschicktes und gewogenes Türmchen (Kaliapparat, Konstruktion nach Bender und Hobein) mit CO_2 gesättigt worden; darnach wurde mit trockener, CO_2—freier Luft nachgespült und das Türmchen von Zeit zu Zeit gewogen. Dabei stellte sich heraus, daß nach einer Zeit, die sich als abhängig von der Schnelligkeit des Luftdurchleitens erwies, wieder das ursprüngliche Gewicht erreicht wurde, das dann fernerhin konstant blieb. Die in Tabelle 1 u. 2 angeführten 2 Versuche mögen als Belege dafür dienen.

Tabelle 1.

Absorptionstürmchen + H_2SO_4:

Gewicht	vor d.	Durchleiten	v.	CO_2	=90,0146 g
„	nach d.	„	v.	„	=90,0869 g
„	„ „	„	v.	Luft	=90,0153 g (nach 35 Min.)
„	„ „	„	v.	„	=90,0144 g (nach 55 Min.)
„	„ „	„	v.	„	=90,0146 g (nach 75 Min.)

Tabelle 2.

Absorptionstürmchen + H_2SO_4 + Aether:

Gewicht	vor d.	Durchleiten	v.	CO_2	=91,4458 g
„	nach d.	„	v.	„	=91,5154 g
„	„ „	„	v.	Luft	=91,4496 g (nach 30 Min.)
„	„ „	„	v.	„	=91,4456 g (nach 60 Min.)
„	„ „	„	v.	„	=91,4457 g (nach 80 Min.)

Nachdem so eine quantitave Trennung von Aether und CO_2 ermöglicht war, wurden die Analysen selbst auf folgende Weise vorgenommen.

a) Bestimmung der Dampfkurve CF.

Hierbei handelte es sich zunächst darum, ein Gasgemisch zu bekommen, das der bei der Versuchstemperatur mit CO_2 gesättigten Lösung entsprach, also mit der Lösung im Gleichgewicht stand. Dazu diente die bei der Bestimmung von C schon von Caspar benutzte dynamische Methode. Ein mit langen Zuführungsröhren versehenes und mit Aether gefülltes Absorptionstürmchen, das etwa halb so groß war wie die gewöhnlich gebrauchten, stand in einem Bade, bei dessen Temperatur die Zusammensetzung ermittelt werden sollte. Es wurde CO_2 durchgeleitet. Dabei sättigte sich zunächst der Aether mit CO_2; sobald dann der Sättigungspunkt erreicht ist, nimmt das durchperlende CO_2 so viel Aether mit, als dem Gehalt des über der Lösung stehenden Dampfes entspricht, mit dem die gesättigte Lösung im Gleichgewicht steht. Das so gewonnene Gasgemisch passierte zuerst ein mit H_2SO_4 gefülltes Absorptionstürmchen, in dem der Aether quantitativ zurückgehalten wurde, dann ein mit Natronkalk gefülltes U—Rohr zur Bindung des CO_2. Um den bei der starken Erwärmung des Natronkalkes eventuell freiwerdenden H_2O-Dampf zurückzuhalten, war ein zweites H_2SO_4—Türmchen hinter den Natronkalk geschaltet. An dieses Türmchen wurde endlich die Wasserstrahlpumpe angeschlossen, die so reguliert wurde, daß ein offenes Manometer hinter dem Aethertürmchen Druckgleichheit mit dem äußeren Barometerstand anzeigte. Am Ende des Versuchs wurde dann vermittels eines Doppel-T-Rohrs das CO_2—Aethergemisch ins Freie geleitet, und statt dessen eine Stunde lang trockene, CO_2—freie Luft durch die Absorptions-

apparate gesaugt, um das Gasgemisch, das sich noch in den Zuführungsröhren zu den Absorptionsapparaten befand, in diese selbst zu befördern und das von der Schwefelsäure aufgenommene CO_2 herauszuspülen[1]). Aus der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate ergab sich dann ohne weiteres die Zusammensetzung des Gasgemisches, die in Molprozenten berechnet wurde, wobei angenommen ist, daß die Komponenten des Dampfes normales Verhalten zeigen. Es kann vielleicht erwähnt werden, daß die Geschwindigkeit beim Durchleiten des CO_2 so gewählt war, daß etwa $^1/_2$ l CO_2 in einer Stunde das Aethertürmchen passierte. Um auch bei höheren Temperaturen mit Sicherheit vollständige Sättigung mit Aetherdampf zu erreichen, wurde das Kohlendioxyd durch zwei mit Aether gefüllte Türmchen geleitet. Jedenfalls konnte man so als sicher annehmen, daß sich das Kohlendioxyd bei der Versuchstemperatur mit Aetherdampf gesättigt hatte. Ich nahm als Versuchstemperaturen 1) die Temperatur des Aether-CO_2-Schnee-Bades [-78,53° C], 2) die des gefrierenden Chloroforms [-63,7° C], 3) die des gefrierenden Tetrachlorkohlenstoffs [-23,8° C], 4) die des schmelzenden Eises und 5) die eines Thermostaten, die bei den Versuchen zwischen +14,9° C und +15,5° C schwankte; es wurde hier die Mitteltemperatur von +15,2° C als maßgebend betrachtet. Die Temperaturen des gefrierenden $CHCl_3$ und CCl_4 wurden mittels eines Pentanthermometers nachkontrolliert. In der Tabelle 3 sind die bei den einzelnen Temperaturen erhaltenen Analysenergebnisse zusammengestellt. Der mittlere Barometerstand, bei dem die Messungen vorgenommen wurden, betrug 750 mm Hg.

1) Die Verbindung zwischen den einzelnen Glasgefäßen wurde mit Gummischläuchen hergestellt. Doch wurde hier wie auch bei allen folgenden Versuchen darauf geachtet, daß Glas an Glas stieß.

Tabelle 3.

Versuchstemperatur C⁰	Gewichtszunahme Aether g	Gewichtszunahme CO_2 g	Zusammensetzung des Dampfes i. Mol% Aether %	Zusammensetzung des Dampfes i. Mol% CO_2 %	Mittelwert Aether %	Mittelwert CO_2 %
1) — 78,5⁰	0,0016	1,6110	0,06	99,94	0,065	99,935
	0,0031	2,6194	0,07	99,93		
2) — 63,7⁰	0,0121	2,7908	0,26	99,74	0,25	99,75
	0,0087	2,1033	0,25	99,75		
3) — 23,8⁰	0,1591	1,3967	6,21	93,79	6,1	93,9
	0,2327	2,1800	5,99	94,01		
	0,2261	2,1177	5,97	94,03		
4) ± 0⁰	0,4204	0,7936	23,94	76,06	23,8	76,2
	0,3636	0,6836	23,38	76,62		
	0,6438	1,2157	23,95	76,05		
5) + 15,2⁰	1,0501	0,7362	45,90	54,10	45,4	54,6
	0,9355	0,6768	45,10	54,90		
	1,0626	0,7614	45,33	54,67		

Statt des unter 1) angegebenen Mittelwertes hatte Caspar 0,07% Aether und 99,93% CO_2 gefunden. Er hatte bei seinen Versuchen das CO_2 volumetrisch gemessen, indem er es über H_2O auffing, das mit CO_2 gesättigt war. Auch ich wandte zunächst diese Methode an. Doch stimmten die bei den Analysen erhaltenen Resultate untereinander sehr wenig überein, besonders bei den Dampfanalysen von 0⁰ und +15⁰. Erst wenn jedesmal nach einem Versuche die Flasche wieder neu aufgefüllt und das H_2O wieder mit CO_2 neu gesättigt wurde, gelang es, brauchbare Werte zu bekommen. Da aber auf diese Weise eine Versuchsreihe viel Zeit in Anspruch nahm (denn um die große H_2O-Menge mit CO_2 zu sättigen, war ein mehrstün-

1) Caspar, l. c. S. 58.

diges Durchleiten von CO_2 erforderlich), so wurde diese Methode verlassen und die oben beschriebene Art der Analyse verwandt, die weit zuverlässiger und schneller arbeitete.

Es wurde auch versucht, die Zusammensetzung des Dampfes über der gesättigten Flüssigkeit bei 0^0 direkt gasvolumetrisch zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde das aus dem Aethertürmchen austretende Gasgemisch in eine Lunge sche Bürette geleitet, wie solche in der Gasanalyse im Gebrauch sind. Vor der Analyse wurde die ganze Bürette und auch das Gaszuführungsröhrchen mit Hg ausgefüllt. Die Füllung mit dem Gasgemisch geschah dann in der Weise, daß das Hg—Niveaurohr allmählich gesenkt wurde, wobei mittels eines eingeschalteten Manometers kontrolliert wurde, ob hinter dem Aethertürmchen Atmosphärendruck herrschte. Sodann wurde das Füllgefäß auf der Bürette mit konz. H_2SO_4 beschickt, die vorher mit CO_2—Gas (rein) gesättigt worden war. Von dieser Säure wurde ein kleiner Teil in die Bürette gesaugt und absorbierte dort den Aetherdampf. In dem Maße, wie das Gasvolumen abnahm, wurde das Hg—Niveaurohr gehoben, um keinen Unterdruck in der Bürette entstehen zu lassen. Nach 10 Minuten wurde dann der Gasinhalt abgelesen. Die geringe H_2SO_4—Menge, die den Hg—Meniskus kaum überragte, wurde durch eine etwas höhere Einstellung der Hg—Kuppe im Hg—Niveaurohr beim Ablesen berücksichtigt. Da ein weiteres Hinzufügen von H_2SO_4 keine Volumenabnahme mehr hervorrief, war als sicher anzunehmen, daß der ganze Aether vorher absorbiert war. Zwei Versuche mit bei 0^0 gesättigtem Gasgemisch ergaben, daß von 50 ccm Gasgemisch 11,2 ccm absorbiert wurden. Das entspricht einer Zusammensetzung in Volumenprozenten von

77,6% CO_2 und 22,4% Aether. Vergleichen wir diesen Wert mit dem auf dem gravimetrischen Wege gewonnenen, so wird man wohl zu der Annahme berechtigt sein, daß man wenigstens bei 0^0 für Aetherdampf ohne wesentliche Fehler normales Molekulargewicht annehmen darf. Versuche, die das normale Verhalten des CO_2 von 0^0 bis -78^0 dartun, sollen später angeführt werden (S. Abschnitt B. II. e).

b. Bestimmung der Siedekurve DF.

Es mußte jetzt die Zusammensetzung der mit CO_2 gesättigten ätherischen Lösung bei verschiedenen Versuchstemperaturen untersucht werden. Zuerst wurde diese Bestimmung indirekt ausgeführt, und zwar aus dem bei 0^0 bestimmten Volumgewicht von reinem Aether, der über CaO destilliert und dann mit metallischen Na getrocknet war, ferner aus der bei Abkühlung von 0^0 auf die Versuchstemperatur erfolgten Volumenabnahme, der bei der darauf folgenden Sättigung mit CO_2—Gas eintretenden Volumenzunahme und endlich aus dem Volumgewicht der gesättigten Lösung. Das Volumgewicht wurde mittels der Westphalschen Wage gemessen, die bei 0^0, wie nachgeprüft wurde, richtiges Volumgewicht anzeigte. Die Volum-Ab- und Zunahme wurde in einem von O. Stern[1]) angegebenen Gefäß abgelesen. Die Fig. 2 gibt das Gefäß, wie ich es gebrauchte, wieder. Die Kugel c, deren Volumen vorher genau bestimmt wurde, war mit Aether gefüllt; durch die Röhre a erfolgte die Sättigung mit CO_2; am Schenkel b, einer 6 ccm-Pipette, die in 0,1 ccm eingeteilt war, konnten Vo-

1) Otto Stern: Zur kinetischen Theorie des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen und über die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für konzentrierte Lösungen von Kohlendioxyd in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen. Inaugural-Dissertation, Breslau 1912, S. 22.

lumänderungen mit einer Genauigkeit von 0,02 ccm direkt abgelesen werden. Den oberen Teil von b umgab ein Kühlgefäß d, das mit einer Kältemischung gefüllt werden konnte, um zu verhindern, daß bei höherer Temperatur (-23,8°) sich Aether während des Sättigens verflüchtigte. Auf diese Weise erhielt man bei —23,8° und —63,7° die in Tab. 4 angeführten Ergebnisse. Hieraus berechnet sich die Flüssigkeitszusammensetzung bei —23,8° zu 7,6% CO_2 und 92,4% Aether und bei —63,7° zu 27,1% CO_2 und 72,9% Aether.

Tabelle 4.

Temp.	Volumgewicht des reinen Äthers bei 0°	Volumgew. der mit CO_2 gesättigten Lösung bei Versuchstemperatur	Volumänderung für 1 ccm bei Abkühlg. von 0° auf Versuchstemp.	Volumänderung für 1 ccm bei Sättigung mit CO_2
1) —23,8°	0,7350	0,7809	ccm —0,0325 ±0,0009	ccm +0,0216 ±0,0009
2) —63,7°		0,8575	ccm —0,0840 ±0,0010	ccm +0,1526 ±0,0057

Bei diesen Angaben ist bereits die Veränderung des Glasvolumens beim Sternschen Gefäß sowohl wie beim Senkkörper der Westphalschen Wage in Rücksicht gezogen. Die Werte unter 1) sind die Mittelwerte aus 6 und die unter 2) sind die Mittelwerte von 5 Einzelbestimmungen. Die mit ± versehenen Zahlen geben den mittleren Fehler des Resultats an.

Bei höheren Versuchstemperaturen versagte diese Methode infolge der geringen Löslichkeit des CO und der großen Flüchtigkeit des Aethers. Da außerdem die oben angegebenen Daten erst auf Umwegen und unter Anwendung von mehreren Korrektionen

erreicht worden sind, so war es zweifelhaft, ob die Genauigkeit genügend groß war. Es schien daher zweckmäßig, einen andern Analysenweg einzuschlagen. Dieser bot sich in der folgenden direkten Methode: Mit Hilfe einer geeignet gebauten Pipette wurde eine kleine Menge der zu untersuchenden Lösung entnommen und dann durch Durchleiten von trockener, CO_2—freier Luft vollständig zum Verdampfen gebracht. Die Einzelbestimmung von CO_2 und Aether geschah ebenso wie bei der Untersuchung der Dampfzusammensetzung. Die Pipette hatte die Form, wie sie die Fig. 3 wiedergibt. Sie bestand aus einem 25 cm langen Glasrohr (Durchmesser 1,2 cm), dessen unteres Ende ein Schliff b bildete. In diesen Schliff paßte genau ein Glaskonus am unteren Ende eines Glasstabes, der seinerseits durch den Gummistopfen c gehalten wurde. Durch Drehen an dem Kopfe d des Glasstabes konnte man leicht ein Oeffnen und Schließen der Pipette bewirken. Die bei b angedeutete Erweiterung der äußeren Röhre diente nur dazu, gegebenenfalls bequem ein Wattefilter anbringen zu können. Durch die Röhre a wurde der Luftstrom eingeleitet, und von e aus gelangte das Gasgemisch in die Absorptionsapparate. Vor Beginn einer Analyse befand sich die Pipette längere Zeit verschlossen in der zu untersuchenden Lösung, damit sie deren Temperatur annehmen konnte; dabei perlte andauernd ein CO_2—Strom durch die Flüssigkeit, der erst dann abgestellt wurde, wenn die Pipette gefüllt werden sollte. Dadurch wurde gleichzeitig das Hineindiffundieren von Luft in den nur durch Watte gegen die Außenluft abgeschlossenen Dampfraum vermieden. Das Gefäß, in dem der Aether gesättigt wurde, hatte die Form eines großen Reagenzglases, an dessen Boden eine Röhre angeschmolzen war, durch die die CO_2—Zufuhr erfolgte. (Siehe Fig. 4.)

Die Handhabung der Pipette bot weiter keine Schwierigkeit, wenn darauf geachtet wurde, daß die Erwärmung nicht allzuschnell vor sich ging. Die Pipette durfte also nur ganz allmählich aus der kalten Flüssigkeit herausgenommen werden; sonst konnte es vorkommen, daß das vom Aether gelöste CO_2 so plötzlich frei wurde, daß die Gasmenge nicht schnell genug durch die engen Röhren der H_2SO_4—Türmchen hindurchgelangen konnte, sondern einen Teil des Pipetteninhaltes durch a (Fig. 3) hinauspreßte. Die Analyse konnte dann natürlich nicht durchgeführt werden. Bei einiger Vorsicht aber war ein Mißlingen der Analysen ausgeschlossen. Der Luftstrom, der das CO_2—Aethergemisch in die Absorptionsapparate führte, wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe hindurchgesaugt und erst eine Stunde, nachdem die letzte Spur von Flüssigkeit aus der Pipette verschwunden war, abgestellt. Auf diesem Wege konnte die Zusammensetzung der Flüssigkeit einfach und mit einer weit größeren Genauigkeit als bei der zuerst angewandten indirekten Methode bestimmt werden. Die Versuchstemperaturen waren dieselben wie bei der Untersuchung des Dampfes. Tab. 5 enthält eine Zusammenstellung der Analysenergebnisse.

Tabelle 5.

Versuchstemperatur C°	Gewichtszunahme Aether g	Gewichtszunahme CO_2 g	Zusammensetzung der Flüssigkeit in Mol—% Aether %	Zusammensetzung der Flüssigkeit in Mol—% CO_2 %	Mittelwert Aether %	Mittelwert CO_2 %
1) — 78,5	0,5539	0,2961	52,65	47,35	52,6	47,4
	1,9088	1,0076	52,96	47,04		
	*1,1293	0,5975	52,53	47,47		
	0,9353	0,5077	52,27	47,73		
2) — 63,7	2,7210	0,5932	73,12	26,88	72,9	27,1
	0,4330	0,0955	72,94	27,06		
	1,1905	0,2653	72,74	27,26		
3) — 23,8	1,5010	0,0642	93,29	6,71	93,3	6,7
	0,4878	0,0204	93,37	6,63		
4) ± 0	3,7239	0,0514	97,73	2,27	97,7	2,3
	2,3326	0,0330	97,68	3,32		
	3,8680	0,0545	97,69	2,31		
5) + 15,2	1,324	0,0107	98,68	1,32	98,6	1,4
	1,1698	0,0100	98,48	1,52		
	2,3425	0,0194	98,61	1,39		

Der unter 1) stehende Mittelwert entspricht dem Diagrammpunkte D. Caspar fand statt dessen die Zusammensetzung: 51,33% Aether und 48,67% CO_2. Der oben mit * bezeichnete Versuch wurde in etwas anderer Weise ausgeführt als die übrigen. Es war hier noch festes CO_2 als Bodenkörper vorhanden. Dieses war in der Weise gewonnen worden, daß in ein trockenes, weites Reagenzglas, das in einem Kältebade stand, CO_2 sublimiert wurde, bis eine 1 bis 2 mm dicke CO_2—Schicht an der Wandung haftete. Sodann wurde Aether, der bereits in einem Aether—CO_2—Bade mit gasförmigem CO_2 gesättigt war, in dieses Reagenzglas geschüttet, und die Flüssigkeit analysiert, nachdem bei kräftigem mechanischem Rühren

mittels der Pipette sicher Sättigung eingetreten war.

Der Unterschied zwischen dem von Caspar erhaltenen und dem Mittelwerte von 1) erklärt sich wohl daraus, daß Caspar bei dieser Untersuchung nur mit technischem CO_2—Schnee gearbeitet hat, dessen Verunreinigungen nicht in Rechnung gezogen, sondern als CO_2 mitbestimmt worden sind.

Die Siedekurve und die Dampfkurve treffen sich im Siedepunkte des reinen Aethers, der nach Regnault bei 750 mm Barometerstand bei 34,2° C liegt.

c. Bestimmung der Kurve DK.

Die Kurve DK stellt die Sättigungskurve für festes CO_2 in flüssigem Aether bei Temperaturen unter dem Sublimationspunkte des Kohlendioxyds dar, wobei eine Gasphase nicht zugegen ist. Bei der Bestimmung der einzelnen Kurvenpunkte wurde jedoch in einem offenen Gefäß gearbeitet, so daß doch eine Gasphase vorhanden war. Dies durfte deshalb geschehen, weil bei der Versuchsanordnung nicht der Partialdruck des CO_2 im Dampfraume als Gleichgewichtsdruck die Temperatur fixiert, sondern die Temperatur des äußeren Bades auch für die Temperatur und damit zugleich für die Zusammensetzung der flüssigen Phase maßgebend ist. Das fortwährende Verdampfen von Kohlendioxyd hindert daher nicht die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der flüssigen und der festen Phase, das der herrschenden Temperatur entspricht. Die Ausführung der Versuche selbst geschah nun in ähnlicher Weise wie die des Versuches 1)* der Tabelle 5 (Seite 17). In einem weiten Reagenzrohr wurde zunächst festes CO_2 kondensiert, und während dieser Zeit der Aether in der Analysen-

pipette, die zu $^3/_4$ mit Aether gefüllt war und in einem Aether-CO_2-Bade stand, mit Kohlendioxydgas gesättigt. War die Kohlendioxydschicht im Reagenzglas genügend dick (mindestens 1 mm), dann wurde schnell die Pipette aus dem Kältebad herausgenommen, oberflächlich von dem anhaftenden Aether befreit und in das Reagenzglas gebracht. Dort wurde der Glasstöpsel hochgezogen, so daß der Pipetteninhalt ins Reagenzglas lief. Darauf wurde durch das Aether-CO_2-Bad, in dem das Reagenzglas stand, mittels eines Wasserstrahlgebläses ein Luftstrom hindurch geblasen, wodurch Temperaturen bis zu — 100° C ohne Schwierigkeit zu erreichen waren. Die Temperaturen selbst wurden an einem Pentanthermometer abgelesen; die Verwendung des Dampfdruckthermometers war aus dem Grunde nicht gut möglich, weil zu wenig Raum vorhanden war. Das Pentanthermometer war vorher an einem Aether-CO_2-Bad auf die Richtigkeit seiner Angaben geprüft worden. Die anzubringende Korrektion ist bei den folgenden Ergebnissen bereits eingeführt. Durch eine passende Regulierung des Luftstroms konnte nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine konstante äußere Badtemperatur erzielt werden. Mit Hilfe der Pipette, durch die eine Zeitlang trockene Luft geleitet wurde, um die noch von der Sättigung herrührenden CO_2- und Aetherspuren wieder zu entfernen, wurde die Lösung im Reagenzglas kräftig gerührt und erst 1 Stunde nach Eintritt der Temperaturkonstanz, die auf $\pm$ 0,25° erhalten werden konnte, wie unter b analysiert. Die Tabelle 6 umfaßt die Ergebnisse.

Die in den Tabellen 3, 5 und 6 angebenen Werte sind in dem Diagramm (Fig. 5) verwertet. Man sieht, daß die erhaltenen Kurven in Gestalt und Richtung mit den von Roozeboom angegebenen fast ganz übereinstimmen. (Vergl. Fig. 1).

Tabelle 6.

Versuchstemperatur C⁰	Gewichtszunahme Aether g	Gewichtszunahme CO_2 g	Zusammensetzung der Flüssigkeit in Mol—% Aether %	Zusammensetzung der Flüssigkeit in Mol—% CO_2 %	Mittelwert Aether %	Mittelwert CO_2 %
— 83,5⁰	0,3566	0,1745	54,85	45,15	54,6	45,4
	1,5363	0,7625	54,57	45,43		
	0,9171	0,4579	54,36	45,64		
— 92,5⁰	1,5810	0,5324	63,84	36,16	63,4	36,6
	3,0805	1,0881	62,73	37,27		
	0,4366	0,1479	63,71	36,29		
	1,2719	0,4351	63,40	36,60		
— 98⁰	2,5338	0,6407	70,06	29,94	69,4	30,6
	1,7516	0,4738	68,73	31,27		

II. Andere Mischungen.

Im Eingange der Arbeit ist bereits darauf hingewiesen worden, daß sich die Temperaturen der Gemische von festem CO_2 mit Aether, Alkohol, Benzin, Aceton und Toluol von der Sublimationstemperatur des reinen CO_2-Schnees nicht wesentlich unterscheiden. Es beruht das eben, wie schon Roozeboom[1]) ausführt, darauf, daß der Sublimationspunkt des CO_2—Schnees und die Siedetemperatur der Flüssigkeit sehr weit auseinanderliegen, und daher die flüssige Komponente wegen des kleinen Dampfdrucks kaum an der Bildung der gasförmigen Phase beteiligt ist. Ob nun bei Anwendung von tiefer siedenden Lösungsmitteln auch tiefere Temperaturen zu erhalten sind, und wie groß die Unterschiede gegen den Sublimationspunkt des reinen CO_2—Schnees sind, habe ich bei Mischungen von festem CO_2 mit Aethylchlorid, Schwefeldioxyd, Methyl-

1) Die heterogenen Gleichgewichte, II, 1, Seite 341.

äther, Chlor und Schwefelwasserstoff untersucht. Die Temperatur der Mischungen wurde mit Hilfe des im folgenden Abschnitt beschriebenen Dampfdruckthermometers gemessen. Es ist vielleicht zweckmäßig, an dieser Stelle noch einmal kurz das Prinzip der Messung anzugeben. Der Dampfdruck des reinen CO_2—Schnees, der seinerseits in der zu untersuchenden Kältemischung steht, wird an einem offenen Manometer abgelesen, und daraus unter Berücksichtigung des herrschenden Barometerstandes die Temperatur der Mischung bestimmt. Hat das Kältebad gerade eine Temperatur, die gleich der Sublimationstemperatur des reinen CO_2—Schnees ist, dann müssen im Manometer beide Hg—Kuppen gleich hoch stehen; ist die Temperatur höher, so muß das Manometer entsprechend dem höheren Dampfdruck des CO_2 einen Ueberdruck, im anderen Falle einen Minderdruck zeigen. Nach dem Vorbilde von Caspar soll auch hier ein Ueberdruck durch ein beigefügtes +, ein Minderdruck durch ein — gekennzeichnet werden. Die zu den abgelesenen Dampfdrucken gehörenden Temperaturen sind einer Arbeit von H. v. Siemens[1]) entnommen, in der neue, eingehende Dampfdruckmessungen am Kohlendioxyd angegeben sind. Die Werte der Tabelle 7 sind einer nach den Siemens'schen Angaben gezeichneten Kurve entnommen.

Bei der Berechnung der Temperatur der Mischungen ist im Folgenden immer nur eine Messungsreihe zu Grunde gelegt worden. Es sind natürlich bei jeder Mischung mehrere Messungsreihen angestellt worden; die Resultate zeigten aber nur so geringe Unterschiede, daß es gerechtfertigt erschien, jedesmal nur eine Reihe als Beispiel herauszugreifen.

1) Annalen d. Physik 42, 881 (1913).

Tabelle 7.

Dampfdruck des reinen Kohlendioxyds.

Temperatur C°	Dampfdruck mm Hg	Temperatur C°	Dampfdruck mm Hg
— 77,00	849,2	— 84,00	473,6
— 77,50	819,6	— 84,50	454,0
— 78,00	783,0	— 85,00	435,3
— 78,50	751,7	— 85,50	417,2
— 79,00	721,0	— 86,00	398,9
— 79,50	692,1	— 86,50	381,5
— 80,00	662,9	— 87,00	364,1
— 80,50	636,5	— 87,50	348,6
— 81,00	611,2	— 88,00	333,2
— 81,50	586,9	— 88,50	318,3
— 82,00	562,1	— 89,00	304,4
— 82,50	538,9	— 89,50	290,8
— 83,00	510,1	— 90,00	278,0
— 83,50	495,2		

a. Kohlendioxyd-Aethylchlorid.

Bei Untersuchung dieses Gemisches gelangte das Präparat von Dr. Hennigs zur Verwendung, wie es für die zahnärztliche Praxis in den Handel kommt. Um nicht allzu große Mengen davon zu benötigen, wurden die Bäder nicht in einem Dewargefäß angesetzt, sondern in einem weiten Reagenzrohr, wie eins in Fig. 4 gezeichnet ist. Durch die angeschmolzene Glasröhre wurde das zur Rührung des Bades notwendige CO_2—Gas zugeführt. Die Temperaturmessung selbst wurde erst vorgenommen, nachdem das angesetzte Bad eine Zeitlang gestanden hatte, damit die durch das Auflösen des CO_2 hervorgerufenen Wärmetönungen sich ausgleichen konnten. Die erste Zahlenreihe der Tab. 8 enthält die Versuchszeiten, die nächste die am Manometer abgelesenen Druckwerte $\triangle$ p, d. h. die Druckdifferenz, die am

Dampfdruckthermometer abgelesen wurde, als dieses in einem mäßig stark gerührten $C_2H_5Cl—CO_2$—Bad etwa bis zur Mitte eingetaucht war, während die Gesamthöhe des Bades 10 cm betrug. Es geht wohl ohne weiteres aus den $\triangle p$—Werten hervor, daß die Temperatur des Bades konstant ist; denn die Schwankungensbreite von 0,6 mm entspricht Temperaturänderungen von weniger als 0,01°, da der Quotient $\frac{dp}{d\vartheta}$ zwischen -78^0 u. $-79{,}5^0 = \frac{60{,}6 \text{ mm Hg}}{1^0 \text{ C}}$ beträgt.

Tabelle 8.

Zeit	$\triangle p$ mm Hg
3^{41} h	+ 3,0
3^{45} „	+ 3,0
3^{50} „	+ 3,0
4^{00} „	+ 3,6
4^{05} „	+ 3,6
4^{10} „	+ 3,6
4^{15} „	+ 3,5
4^{25} „	+ 3,0
4^{30} „	+ 3,0
4^{37} „	+ 3,1
4^{40} „	+ 3,0
4^{45} „	+ 3,1
4^{50} „	+ 3,0
4^{55} „	+ 4,2

Von hierab dauernder Druckanstieg (kein CO_2 mehr als Bodenkörper).

Der Barometerstand, bei dem die Messung vorgenommen wurde, betrug 747 mm (reduziert). Ferner wurde noch am Schlusse der Messung das spez. Gewicht der mit festem CO_2 gesättigten C_2H_5Cl—Lösung zu 1,047 bestimmt, ein Wert, dessen Kenntnis notwendig ist, um bei der Temperaturbestimmung den hydrostatischen Einfluß berücksichtigen zu können. Näheres darüber siehe im Abschnitt B III. Es wird dort gezeigt werden, daß an jeder Stelle eines kräftig gerührten Aether—CO_2—Bades diejenige Temperatur gefunden wird, die etwa der Temperatur der Mitte eines ruhig stehenden Bades entsprechen würde. Auf Grund dieser Tatsache ist man leicht imstande, die Temperatur zu berechnen, die an der Oberfläche eines Bades herrschen müßte, wo nicht auch noch der Druck der Flüssigkeit, sondern lediglich der Partialdruck des CO_2 im Dampfraum für die Badtemperatur maßgebend ist. Der Druck in cm Hg, der 1 cm Badhöhe entspricht, ist in unserm Falle gegeben durch den

Quotienten $\frac{1,047}{13,56}$, wo 13,56 gleich dem spez. Gewicht des Hg ist. Mithin ist $\frac{\triangle p}{1 \text{ cm}} = \frac{\text{cm Hg}}{\text{cm Badsäule}} = \frac{0,77 \text{ mm Hg}}{1 \text{ cm Badsäule}}$. Selbst wenn in dem angeführten Beispiel die Rührung nicht stark genug gewesen wäre, um eine einheitliche Mischtemperatur hervorzurufen, so müßten, da das Thermometer etwa 5 cm tief eingetaucht war, dennoch $5 \times 0,77$ mm = 3,9 mm Hg von dem abgelesenen $\triangle p = +3.0$ mm abgezogen werden, um den Stand am Manometer zu bekommen, der der Eigentemperatur des Bades — so soll im Folgenden die Temperatur der Oberfläche oder die eines Bades von der Höhe 0 cm bezeichnet werden — entspricht. Das ergibt —0,9 mm. Aus diesem geringen Minderdruck ist zu ersehen, daß die Eigentemperatur der Mischung Aethylchlorid—CO_2-fest von der Sublimationstemperatur des reinen CO_2 nicht wesentlich verschieden ist. Der Unterschied ergibt sich mit Hilfe des oben angegebenen Quotienten $\frac{d\,p}{d\,\vartheta} = \frac{60,6 \text{ mm Hg}}{1^0 \text{ C}}$ zu $-0,015^0$ C. 0,9 mm wäre der Partialdruck des Aethylchlorids, wenn die Annahme richtig ist, daß der Bodenkörper reines CO_2 ist.

Dieser Partialdruck wurde noch aus der Dampfzusammensetzung, die nach der dynamischen Methode bestimmt wurde, ermittelt; dazu wurde in folgender Weise verfahren:

In einem Aether—CO_2—Bad, dessen Temperatur ja nahezu mit der des C_2H_5Cl—CO_2—Bades übereinstimmt, wurde ein Absorptionstürmchen mit C_2H_5Cl beschickt, und dieses dann mit CO_2 gesättigt. Darauf wurde der Inhalt eines Glasgefäßes, das 849 ccm faßte und vorher mit CO_2 angefüllt war, durch Eindringenlassen von CO_2—gesättigtem H_2O durch das Türm-

chen gepreßt, wobei das Gas zur Trocknung zunächst eine H_2SO_4—Waschflasche passierte. Dieses CO_2—Vorratsgefäß bestand aus einer Kugel, die an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen Glasröhren trug, die ihrerseits durch Schwanzhähne verschlossen werden konnten. (Siehe Fig. 6. Die Hähne bei a sind Schwanzhähne). Ein solches Gefäß fand auch Verwendung bei der Untersuchung des Kohlendioxyds auf seine Reinheit. Aus dem Absorptionstürmchen gelangte dann das Gasgemisch in eine längere, mit CaO gefüllte Glasröhre, die bis zur Rotglut erwärmt war. Dort wurde das C_2H_5Cl unter Bildung von $CaCl_2$ zersetzt. Durch einen Vorversuch, der in der Weise angestellt wurde, daß der Röhreninhalt durch Asbestpfropfen geteilt wurde, um jeden Teil für sich untersuchen zu können, hatte ich mich davon überzeugt, daß die Zersetzung bereits im ersten Röhrendrittel vollendet war. Der Inhalt der Röhre wurde in Salpetersäure aufgelöst, das Cl' durch $AgNO_3$ als AgCl gefällt und in bekannter Weise im Goochtiegel gewogen. Da ein Mol AgCl einem Mol C_2H_5Cl entspricht, so gestaltete sich die Umrechnung auf C_2H_5Cl recht einfach. Ebenso läßt sich die durchgeleitete CO_2—Menge leicht in Molen angeben, wenn man berücksichtigt, daß 1 Mol CO_2 bei 0^0 und 760 mm Druck ein Volumen von 22,264 Litern einnimmt. Aus dem so gefundenen Werte berechnet sich dann sofort die Zusammensetzung des Dampfes, der mit einer an festem CO_2 gesättigten C_2H_5Cl—Lösung im Gleichgewicht steht. Da außerdem der Gesamtdruck des Gasgemisches bekannt ist — er ist gleich dem herrschenden Barometerstand — so können wir unter Benutzung des Molenbruchs den Partialdruck des Lösungsmitteldampfes berechnen. Er ist $= \frac{p \cdot b}{b+a}$, wenn p den

Barometerstand und a die Anzahl Mole CO_2 angibt, die auf b Mole C_2H_5Cl kommen. Die Analysenergebnisse und die daran geknüpften Berechnungen finden sich in der Tabelle 9.

Tabelle 9.

Dauer d. Durchleitens Min.	Barometerstand (red.) mm Hg.	Zimmertemperatur in C°	ccm CO_2-Gas	Millimole CO_2	Ag Cl g	Millimole C_2H_5Cl
50	745,5	17,5	849	35,2	0,0159	0,111
108	748,0	19,5	1698	70,0	0,0286	0,200
49	745,5	17,5	849	35,2	0,0162	0,113

Dampfzusammensetzung in Mol—% C_2H_5Cl b	CO_2 a	Partialdruck des C_2H_5Cl in mm Hg (berechnet)	Partialdruck des C_2H_5Cl Mittelwert in mm Hg	Temperaturunterschied gegen CO_2—Schnee (berechnet)
0,31	99,69	2,3		
0,29	99,71	2,1	2,23	— 0,037°
0,31	99,69	2,3		

Der Wert der letzten Spalte —0,037° ist in derselben Weise berechnet worden wie der Wert —0,015° auf Seite 24. Diese beiden Werte, die eigentlich übereinsimmen müßten, unterscheiden sich allerdings um mehr als 50%. Gleichwohl kann man das Ergebnis im Hinblick auf die Kleinheit des Dampfdruckes des Aethylchlorids und die demgegenüber natürlich besonders stark ins Gewicht fallenden Fehlerquellen als befriedigend ansehen. Schon die Badhöhe konnte wegen des stets durchperlenden CO_2—Stromes nur mit $^1/_2$ cm Genauigkeit bestimmt werden, so daß darin für die mit Hilfe der Badehöhe berechnete Eigentempe-

ratur des Bades und Dampfzusammensetzung eine Fehlerquelle zu suchen ist. Ferner wurden die Temperaturmessung und die Dampfanalyse nicht bei demselben Barometerstand ausgeführt. Dann stand bei der Ausführung der Dampfanalyse das Türmchen mit Aethylchlorid nicht in einem CO_2—Aethylchloridbade, sondern in einem C_2O—Aetherbade. Bei den Rechnungen ist endlich die Dampfdichte des Aethylchlorids als normal angenommen worden; eine Nachprüfung auf Richtigkeit dieser Annahme ist nicht erfolgt.

Außer der Dampfzusammensetzung wurde auch die Zusammensetzung der gesättigten C_2H_5Cl—Lösung bestimmt. Dies geschah auf indirektem Wege, indem mit Hife des in Fig. 2 dargestellten Gefäßes die Volumabnahme beim Abkühlen von 0^0 auf -78^0 (Aetherbad) und dann die Volumzunahme beim Sättigen mit CO_2—Gas gemessen wurde, wobei von einer gemessenen Menge C_2H_5Cl ausgegangen wurde. Das spez. Gewicht des C_2H_5Cl bei 0^0 beträgt 0,925, und das der mit CO_2 bei -78^0 gesättigten Lösung wurde zu 1,047 bestimmt. Bei 6 bezw. 4 Versuchen erhielt man für die Volumänderung, auf 1 ccm umgerechnet, folgende Werte. (Tab. 10).

Tabelle 10.

Volumänderung (ccm)			
für 1 ccm bei Abkühlung von 0^0 bis -78^0		für 1 ccm bei Sättigung mit CO_2 bis -78^0	
	Mittel		Mittel
— 0,0990		+ 0,2920	
— 0,1022		+ 0,3087	+ 0,3010
— 0,1014	— 0,1002	+ 0,2883	± 0,0068
— 0,1006	± 0,0010	+ 0,3151	
— 0,0983			
— 0,0998			

Mit Hilfe dieser Daten gestaltet sich die Berechnung der Zusammensetzung der Flüssigkeit wie folgt:

1 ccm C_2H_5Cl wiegt bei 0^0 0,9250 g.
(1—0,1002) ccm C_2H_5Cl wiegen bei -78^0 0,9250 g.
1 ccm C_2H_5Cl wiegt bei -78^0 0,9250:0,8998 = 1,0280 g.
1 ccm Lösung wiegt bei -78^0 1,047 g.
(1+0,3010) ccm Lösung wiegen bei -78^0 1,3010·1,047 g
= 1,3622 g.
Darin sind 1 ccm C_2H_5Cl = 1,0280 g.
Die Differenz der beiden letzten
Werte ergibt 0,3342 g CO_2.
1,0280 g C_2H_5Cl entsprechen 0,01594 Mol C_2H_5Cl.
0,3342 g CO_2 „ 0,00760 „ CO_2.

Daraus findet man als Zusammensetzung der Flüssigkeit in Molprozenten 67,7% C_2H_5Cl und 32,3% CO_2. In einem dem System Aether—CO_2 entsprechenden Diagramm für C_2H_5Cl—CO_2 würden durch die Werte der Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung die Punkte C und D festgelegt sein. Ein Vergleich mit dem oben angegebenen Diagramm zeigt, daß bei diesem System der Punkt D nach rechts verschoben ist. Doch ergibt sich daraus kein steilerer Verlauf der entsprechenden Kurve DF, weil nach Regnault der Siedepunkt des C_2H_5Cl bei 750 mm Barometerstand bei $+12^0$ liegt, also mehr als 22^0 tiefer als der des Aethers.

b. Kohlendioxyd-Schwefeldioxyd.

Das flüssige Schwefeldioxyd, aus dem die zu untersuchenden Bäder hergestellt wurden, mußte vor Beginn einer Messung jedesmal neu dargestellt werden. Nach der gebräuchlichen Laboratoriumsmethode wurde es aus der käuflichen Natriumbisulfitlösung (40%) und konz. H_2SO_4 gewonnen, indem man die erstere durch einen Hahntrichter in die konz. Säure tropfen ließ. Die dabei vor sich gehende Umsetzung geschieht nach

der Reaktionsgleichung:

$$2NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Das entwickelte Gas wurde zunächst durch eine H_2SO_4—Waschflasche hindurchgeschickt und gelangte von da sofort in das in Fig. 4 gezeichnete weite Reagenzrohr, das durch ein Eis—Kochsalzgemisch gekühlt wurde. Sobald sich eine genügend große Menge Gas kondensiert hatte, wurde CO_2—Schnee hinzugefügt, das Rohr selbst in ein Dewarsches Gefäß gebracht, und unter Durchleiten von gasförmigem CO_2 die Messung mit dem Dampfdruckthermometer vorgenommen. Eine Messungsreihe, die kurze Zeit nach Ansetzen des Bades begann, gibt Tabelle 11 wieder.

Tabelle 11.

Zeit	△ p	Zeit	△ p
3^{50} h	— 40,5 mm	5^{17} h	— 9,0 mm
3^{55} „	— 31,5 „	5^{20} „	— 6,8 „
4^{00} „	— 21,3 „	5^{25} „	+ 0,5 „
4^{05} „	— 17,5 „	5^{30} „	+ 1,5 „
4^{10} „	— 15,0 „	5^{40} „	+ 2,2 „
4^{15} „	— 10,0 „	5^{50} „	+ 2,2 „
4^{20} „	— 6,0 „	5^{55} „	+ 2,2 „
4^{25} „	— 4,0 „	6^{00} „	+ 2,0 „
4^{30} „	— 2,1 „	6^{15} „	+ 2,1 „
4^{35} „	— 1,3 „	6^{20} „	+ 2,2 „
4^{40} „	— 0,3 „	6^{22} „	+ 7 „
4^{45} „	+ 0,2 „	6^{25} „	+ 2,2 „
4^{50} „	+ 0,2 „	6^{27} „	+ 2,2 „
4^{55} „	+ 1,7 „	6^{35} „	+ 2,6 „
5^{00} „	+ 3,0 „	6^{40} „	+ 2,2 „
5^{05} „	+ 2,0 „		
5^{10} „	+ 2,1 „		

Es mußte unbedingt darauf geachtet werden, daß die Thermometerbirne nicht die Wandung des Badgefäßes berührte, da das sofort ein Steigen der Hg—Säule im Manometer hervorruft.

Gehen wir zunächst auf die obige Messung ein. Sie beginnt mit einem Minderdruck, der ständig abnimmt; erst nach einer Stunde ist eine konstante Einstellung erreicht. Diesem Abnehmen entspricht

eine fortwährende Temperatursteigerung bis zu dem Punkte, wo das Bad die ihm zukommende Gleichgewichtstemperatur erzielt hat, wo also die durch das Auflösen des CO_2—Schnees verursachte Wärmetönung (Lösungswärme) ausgeglichen ist. In der zweiten Reihe ist der anfängliche Minderdruck dadurch hervorgerufen, daß die Rührung aussetzte und, um beim Wiederanstellen den zusammengesinterten CO_2-Schnee vom Boden zu entfernen, ein wenig Luft durch die Lösung geblasen wurde. Bis zum ersten Doppelstrich war die Thermometerbirne 5,5 cm tief im Bad eingetaucht, von da bis zum zweiten Doppelstrich etwa 1,5 cm tief, zuletzt wieder etwa 5 cm tief, während die Gesamthöhe des Bades 7 cm betrug. Der hohe Ueberdruck von +7 mm ist so zu erklären, daß die Birne sich schon zu nahe an der Badoberfläche befindet und die von dort her erfolgende Erwärmung sich bemerkbar macht. Die daraufhin angestellte stärkere Rührung jedoch bewirkt ein sofortiges Zurückgehen auf den alten Wert der konstanten Einstellung, die sich auch dann nicht ändert, als bei derselben Stärke der Rührung das Thermometer wieder in eine Tiefe von 5,5 cm gebracht wurde.

Ebenso wie unter a kann auch hier die Eigentemperatur des Bades berechnet werden. Dazu muß noch das spez. Gewicht der gesättigten CO_2—Lösung bekannt sein. Es wurde zu 1,480 bestimmt. $\frac{\triangle p}{1 \text{ cm Badhöhe}}$ wird hier $= \frac{1{,}480 \text{ cm Hg}}{13{,}56 \text{ cm Badhöhe}} = \frac{1{,}09 \text{ mm Hg}}{1 \text{ cm Badhöhe}}$. 3,5 cm ist hier die halbe Badhöhe; demnach müssen $3{,}5 \cdot 1{,}09 \text{ mm} = 3{,}8 \text{ mm}$ von der Gleichgewichtseinstellung, die nach der Messung +2,2 mm ist, abgezogen werden, um die der Eigentemperatur entspre-

chende Einstellung zu erhalten. Diese wäre dann —1,6 mm. Ziehen wir nun den auf Seite 23 ermittelten Quotienten $\frac{d\,p}{d\,\vartheta} = \frac{60{,}6 \text{ mm Hg}}{1^0 \text{ C}}$ in Betracht, so finden wir —0,025°Cals den Betrag, um den die Eigentemperatur des SO_2—CO_2—Bades sich von der Sublimationstemperatur des reinen CO_2[1]) unterscheidet.

Außerdem wurde das aus einem SO_2—CO_2—Schnee—Bade austretende Gasgemisch selbst untersucht. Benutzt wurde dazu die in Fig. 6 gezeichnete Glaskugel. Sie war mit der Wasserstrahlpumpe möglichst weitgehend evakuiert worden; dann wurde, während durch geeignete Drosselung und unter ständiger Beobachtung eines eingeschalteten Manometers über dem Bade dauernd Atmosphärendruck erhalten wurde, das sich fortwährend aus dem Bade entwickelnde Gasgemisch durch den unteren Schwanzhahn eingeleitet. Nach der Füllung wurde die Verbindung nicht sofort unterbrochen, sondern noch eine geraume Zeit aufrechterhalten, um die geringe Menge Luft, die noch in dem Glasballon zurückgeblieben war, nach Möglichkeit herauszuspülen. Sodann ließ man aus einem Vorratsgefäß, das durch die untere Zuführungsröhre und einen längeren Gummischlauch mit der Glaskugel in Verbindung stand, Kalilauge einströmen, die bis auf wenige ccm (4—6 ccm) den gesamten Kugelinhalt absorbierte. In dieser Lösung wurde das SO_2 durch Titrieren mit Jodlösung bestimmt. Da außerdem das Gesamtvolum des absorbierten Gasgemisches bekannt war, so konnte die Dampfzusammensetzung berechnet

1) Der in den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth (4. Aufl. 1912, S. 323) angegebene Wert von —82° für eine CO_2—SO_2—Mischung bei Atmosphärendruck ist daher zu tief.

werden. Drei in dieser Weise ausgeführte Versuche lieferten die Wertepaare:

$0{,}27\%\ SO_2\}$ $0{,}27\%\ SO_2\}$ $0{,}29\%\ SO_2\}$ [Mol-
$99{,}73\%\ CO_2\}$, $99{,}73\%\ CO_2\}$, $99{,}71\%\ CO_2\}$ prozente].

Berechnet man aus dem sich daraus ergebenden Mittelwert von $0{,}28\%\ SO_2$ und $99{,}72\%\ CO_2$ wie auf Seite 25 den Partialdruck des SO_2 und weiterhin den zu erwartenden Temperaturunterschied des SO_2—CO_2 Bades gegen reinen CO_2—Schnee, so erhält man, wenn berücksichtigt wird, daß der Barometerstand bei den Versuchen im Mittel 747,7 mm betrug, die Werte 2,1 mm und $-0{,}035^0$. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Werte zufriedenstellend.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der bei -78^0 mit CO_2 gesättigten SO_2—Lösung wurde ganz analog ausgeführt, wie unter a des Näheren auseinandergesetzt worden ist. Auch lehnt sich die Berechnung ganz an die von Seite 28 an. Nur wurde hier die Abkühlung nicht von 0^0, sondern von -14^0 aus vorgenommen; das SO_2 wurde sofort im Sternschen Gefäß (siehe Fig. 2) kondensiert. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 12 enthalten.

Tabelle 12.

Volumänderung (ccm)	
für 1 ccm bei Abkühlung von -14^0 auf -78^0 (Aetherbad)	für 1 ccm bei Sättigung mit CO_2 (-78^0)
$-0{,}098$	
$-0{,}108$	Mittel
$-0{,}097$	$0{,}100$
$-0{,}098$	$\pm 0{,}003$
$-0{,}100$	
	$+0{,}474$
	$+0{,}512$
	$+0{,}456$
	$+0{,}494^*$
	Mittel
	$+0{,}484$
	$\pm 0{,}016$

Bei dem durch * bezeichneten Versuche wurde festgestellt, wie viel SO_2 während des Sättigens durch das überschüssige CO_2 mitgerissen wurde, um beurteilen zu können, wie groß der daraus erwachsende Fehler ist. Zu diesem Zweck wurde das überschüssige aus dem Sternschen Sättigungsgefäß austretende CO_2 durch ein Zehnkugelrohr hindurchgeleitet, das mit einer Jodlösung von bekannter Konzentration angefüllt war. Darin wurde das mitgeführte SO_2 zurückgehalten. Nach Beendigung des Versuchs wurde das unverbrauchte Jod durch Titrieren mit $Na_2S_2O_3$ bestimmt; daraus konnte dann die Menge des SO_2 berechnet werden, die vom CO_2 mitgenommen war. Man fand so, daß das Kohlendioxyd 0,0116g SO_2 während des Versuches aus der Lösung mitgenommen hatte. Das spez. Gewicht des flüssigen SO_2 bei -78^0 beträgt 1,632; mithin würden die 0,0116g SO_2 0,007 ccm Flüssigkeit entsprechen. Um diesen Betrag wäre das Gesamtvolumen zu klein gemessen worden. Da aber die Genauigkeit, mit der das Volumen am Sternschen Gefäß abgelesen werden konnte, nur 0,02 ccm beträgt, so kann dieser Fehler von 0,007 ccm vernachlässigt werden. Auch für die übrigen Versuche kommt ein größerer Betrag wohl kaum in Frage, da die Menge des durchgeleiteten Kohlendioxyds bei allen Versuchen annähernd die gleiche war.

Bei -14^0 beträgt das spez. Gewicht des flüssigen SO_2 1,469; das der mit festem CO_2 gesättigten Lösung 1,480. Daraus und aus den Mittelwerten der Tabelle 12 findet man:

1 ccm SO_2 wiegt bei -14^0 1,469 g.
(1—0,100) ccm SO_2 wiegen bei -78^0 ebenfalls 1,469 g.
1 ccm SO_2 wiegt bei -78^0 1,469:0,900 = 1,632 g.
1 ccm Lösg. „ „ -78^0 1,480 g.

(1+0,484) ccm Lösg. wiegen 1,484×1,480 = 2,196 g. Darunter sind 1,632 g = 0,0254 Mol SO_2, und die Differenz ergibt 0,564 g = 0,0128 Mol CO_2. Mithin beträgt die Flüssigkeitszusammensetzung in Molprozenten 66,4% SO_2 und 33,6% CO_2.

In dem Isobarenschnitt des Systems SO_2—CO_2 sind somit die Punkte C (—dieser fällt, der auch hier, ebenso wie beim System Aether—CO_2 u. C_2H_5Cl—CO_2, praktisch mit dem Punkte J zusammen —), ferner D und F bekannt; denn nach Regnault liegt der Siedepunkt des reinen SO_2 beim Barometerstand 750 mm bei —10,8° C.

c. Kohlendioxyd—Methyläther.

Ebenso wie das Schwefeldioxyd wurde auch der Methyläther im Laboratorium selbst dargestellt. Man erhitzte ein Gemenge von 500 ccm Methylalkohol und 335 ccm konz. H_2SO_4 in einem Oelbade unter Verwendung eines Rückflußkühlers auf 140° und fing das entweichende Gas in mehreren, mit konzentrierter H_2SO_4 gefüllten Waschflaschen auf, die in Eiswasser gekühlt wurden. Diese Lösung von $(CH_3)_2O$ wurde aufbewahrt, und je nach Bedarf das $(CH_3)_2O$ daraus in Freiheit gesetzt, indem man diese Lösung in einen Kolben tropfen ließ, der zum Teil mit H_2O beschickt war und auf einem Wasserbade mäßig erwärmt wurde. Der freiwerdende Methyläther gelangte zum Trocknen in ein größeres U—Rohr, das mit CaO beschickt war, und von da aus zur Kondensation (Siedepunkt bei 750 mm Barometerstand — 24,5°) in ein weites Reagenzrohr, das in einem Aether—CO_2—Bade gekühlt wurde. Sobald eine genügende Menge kondensiert war, wurde die Flüssigkeit möglichst schnell in ein schmales Dewargefäß gegossen, in dem sich bereits CO_2—Schnee befand. Das Gefäß wurde

durch einen großen Gummistopfen mit drei Bohrungen verschlossen. Durch die größte mittlere Bohrung konnte das Dampfdruckthermometer eingeführt werden; durch die zweite ging eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Röhre, durch die das CO_2—Rührgas eingeleitet wurde; aus der dritten endlich gelangten die Baddämpfe ins Freie. Die Tabelle 13 enthält die Einstellungen eines Dampfdruckthermometers, das in einem derartig eingerichteten $(CH_3)_2O$—CO_2-Schnee—Bade stand.

Tabelle 13.

Zeit	△ p	Zeit	△ p
6^{15} h . . .	— 15 mm	6^{35} h . . .	— 2,2 mm
6^{20} „ . . .	— 5,1 „	6^{40} „ . . .	— 1,8 „
6^{25} „ . . .	— 3,9 „	6^{45} „ . . .	— 2,0 „
6^{30} „ . . .	— 2,2 „	6^{50} „ . . .	— 2,0 „

Gerade bei diesem Bade machte sich ein starker Einfluß der Lösungswärme bemerkbar; denn kurze Zeit nach dem Zusammenbringen der beiden Komponenten zeigte das Thermometer einen Minderdruck von 400 mm, dem nach der Siemensschen Tabelle eine Temperaturerniedrigung um 8,9° entspricht. (749,2 mm war der Barometerstand während der Messung). Das verwandte Kältebad hatte eine Höhe von 6 cm. Die Eigentemperatur dieser Mischung kann leider nicht so genau bestimmt werden wie die der vorhergehenden, da versäumt worden ist, das spez. Gewicht der gesättigten Lösung festzustellen. Nehmen wir es schätzungsweise zu 0,900 an [das der gesättigten Aethylätherlösung beträgt 0,9190], so findet man bei Verwendung der obigen Angaben — wenn

man 2,0+2,1 = 4,1 mm Hg [1]) als Partialdruck des $(CH_3)_2O$ annimmt —, daß die Eigentemperatur der $(CH_3)_2O$—CO_2—Mischung um 0,07° tiefer liegt als der Sublimationspunkt des reinen CO_2. [Zur Berechnung vergl. S. 24 [1])]. [Daraus ergibt sich die Dampfzusammensetzung zu 99,45% CO_2 und 0,55% $(CH_3)_2O$.] Im Gleichgewichtszustand ist also die Eigentemperatur der $(CH_3)_2O$—CO_2—Mischung nicht wesentlich von der des reinen CO_2—Schnees verschieden.

Die Dampfzusammensetzung wurde durch Analyse ermittelt. Dabei wurde ebenso wie früher die Mitführungsmethode gebraucht, indem die Menge $(CH_3)_2O$ gewogen wurde, die eine gemessene Menge CO_2 beim Durchstreichen einer mit CO_2 gesättigten Lösung mitgenommen hatte. Hier ist unter Anwendung der auf Seite 11 angegebenen Vorsichtsmaßregel das CO_2 nach der von Caspar gebrauchten Methode volumetrisch gemessen worden. In einem kleinen Absorptionstürmchen mit langen Zuführungsröhren, das in einer Aether—CO_2—Mischung stand, wurde $(CH_3)_2O$ kondensiert, dann mit CO_2 gesättigt und, sobald das geschehen war, das austretende Gasgemisch durch ein H_2SO_4—Absorptionstürmchen, dessen Inhalt vorher mit CO_2 gesättigt und das mit diesem Gas gefüllt, gewogen war, in eine graduierte nach Art der Mariotte schen Flaschen eingerichtete Glasflasche geleitet. Der Zug, den das ausfließende Wasser ausübte, war so reguliert, daß hinter dem Aethertürmchen Atmosphärendruck herrschte. Die Resultate sind in Tabelle 14 enthalten.

---

1) −2,1 mm = mittlere Einstellung gemäß Tabelle 13. $3 \times \frac{0,900}{13,56}$ cm = 2,0 mm müssen von −2,1 mm abgezogen werden, um das Gewicht der Badsäule, die auf der Thermometerbirne lastet, in Rechnung zu ziehen.

Tabelle 14.

Durchgeleitete CO_2-Menge in Litern	Gewichtszunahme des H_2SO_4 — Türmchens in g	Es kommen auf 1 Liter CO_2 g $(CH_3)_2O$	Barometerstand mm Hg	Versuchstemperatur C°
1	0,0272	0,0272	744	22,5°
2,5	0,0687	0,0275	758	17,8°
1	0,0252	0,0252	753,5	18,0°

Daraus berechnen sich die Werte der Tabelle 15.

Tabelle 15.

Dampfzusammensetzung CO_2 Millimole	Dampfzusammensetzung $(CH_3)_2O$ Millimole	Dampfzusammensetzung CO_2 Mol %	Dampfzusammensetzung $(CH_3)_2O$ Mol %	Mittelwert CO_2 Mol %	Mittelwert $(CH_3)_2O$ Mol %	Partialdruck des $(CH_3)_2O$ und Temperaturerniedrigung (Barometer 750 mm)
40,37	0,59	98,57	1,43			
41,91	0,60	98,60	1,40	98,62	1,38	10,4 mm 0,17° C
41,52	0,55	98,70	1,30			

Stellen wir diesen Messungen und Ergebnissen die aus der Dampfdruckmessung abgeleiteten gegenüber, so finden wir eine Abweichung, die größer ist als die bei den zuerst besprochenen Bädern. Doch ist dabei zu berücksichtigen, daß bei der Bestimmung der Eigentemperatur das spez. Gewicht der Lösung nicht genau bekannt war; jedenfalls aber ist es eher zu niedrig als zu hoch angenommen, so daß das Ergebnis bei einer genaueren Messung des spez. Gewichts sich zu Gunsten einer besseren Uebereinstimmung verschieben wird. Weniger in betracht kommt wohl der Umstand, daß bei der Untersuchung der Dampfzusammensetzung das $(CH_3)_2O$—Türmchen nicht in einem Methyläther—CO_2-Schnee-Bade, son-

dern in einem Aethyläther—CO_2-Schnee-Bade stand; denn dazu ist der Unterschied in den Temperaturen zu gering, nämlich 0,05°. Wollten wir auch das berücksichtigen, so würde das Ergebnis eine weitere, geringe Aenderung im Sinne bessere Uebereinstimmung erfahren.

d. Kohlendioxyd—Chlor.

Das Chlorgas, das zur Gewinnung der Badflüssigkeit in Anwendung kam, wurde einer mit flüssigem Chlor gefüllten Stahlbombe entnommen. Zur Kontrolle der Ausströmungsgeschwindigkeit passierte das Gas nach dem Verlassen der Bombe eine H_2SO_4—Waschflasche und gelangte dann ohne vorherige Reinigung in ein weites, in einem CO_2—Aetherbade gekühltes Reagenzrohr, wo das Chlor kondensiert wurde. Nach etwa 4 Stunden hatten sich etwa 80 bis 100 ccm kondensiert, die dann zur Herstellung des Kältebades in ein kleines Dewargefäß geschüttet wurden, das zum Teil mit CO_2—Schnee angefüllt war. Die Dampfdruckmessung wurde ebenso wie vorher die Kondensation im Freien vorgenommen. Auch dieses Bad wurde mit CO_2—Gas gerührt. Dabei kam es zuweilen vor, daß die Rührung aussetzte. Es stellte sich dann heraus, daß sich Kohlendioxyd in dem Teil der Röhre, der von dem CO_2—Cl_2—Bad umgeben war, in fester Form niedergeschlagen hatte und so den Weg versperrte. Durch Einsetzen einer neuen Röhre wurde dem Uebelstand abgeholfen. In der Tabelle 16 ist nun eine Reihe von Ablesungen am Dampfdruckthermometer wiedergegeben.

Es muß hier bemerkt werden, daß beim Beginn der Messung das Bad die Beschaffenheit eines äußerst steifen Breies hatte und erst mit zunehmender Abnahme des CO_2 allmählich in den dünnflüssigen Zu-

Tabelle 16.

Zeit	△ p
4^{05} h	—47,8 mm
Rührung mit CO_2—Gas	
4^{10} h	—50,0 mm
4^{20} „	—50,7 „
4^{25} „	—50,7 „
4^{30} „	—50.7 „
4^{35} „	—50,4 „
4^{40} „	—50,2 „
4^{45} „	—50,3 „
Rührung setzt aus	
4^{50} h	—50,3 mm
4^{55} h	—50,1 „
mechanisch gerührt	
5^{00} h	—49,5 mm
5^{05} „	—48,6 „
ohne Rührung	
5^{10} h	—48,5 mm
5^{15} „	—49,0 „
5^{20} „	—48,8 „
5^{25} „	—48,3 „
5^{30} „	—47,9 „

Zeit	△ p
neue Rührung m. CO_2-Gas	
4^{35} h	—48,1 mm
4^{40} „	—46,2 „
4^{45} „	—46,2 „
4^{50} „	—44,2 „
4^{55} „	—44,2 „
6^{00} „	—44,2 „
6^{07} „	—44,5 „
6^{15} „	—44,2 „

Gesamthöhe des Bades etwa 8 cm.
Die Birne des Thermometers war etwa 4 cm tief eingetaucht (Badmitte).
Mittlerer Barometerstand während der Messung = 753,7 mm.

stand überging. Das spez. Gewicht der gesättigten Lösung war 1,591. Um auch hier den Unterschied der Eigentemperatur gegen den Sublimationspunkt des reinen CO_2 zu finden, müssen wir zunächst entsprechend wie früher $-(4 \times \frac{1,591}{13,56})$ cm = —4,7 mm zu dem gemessenen Wert — 44,5 mm hinzufügen, um den hydrostatischen Einfluß auszuschalten. Das ergibt —49,2 mm. 60,6 mm (siehe Seite 23) beträgt die Dampfdruckänderung bei 1^0 Temperaturänderung; daraus berechnet man für die vorliegende Dampfdruckänderung von — 49,2 mm eine Temperaturänderung von $-0,81^0$. Auf den ersten Teil der Tabelle 16, der bis zum Doppelstrich geht, wird später noch zurückzukommen sein.

Bei diesem Bade konnte die Dampfzusammensetzung nicht mit Hilfe der Mitführungsmethode ermittelt werden. Denn es war vorauszusehen, daß sich die engen Röhrchen des Absorptionstürmchens durch sublimiertes CO_2 verstopfen würden, da sich ja schon bei den Dampfdruckmessungen ein Verstopfen der weiten Röhren für das Rührgas störend bemerkbar machte. Es wurden hier vielmehr die aus einem ruhig stehenden Bade entweichenden Gase analysiert. Das Cl_2 wurde aufgefangen in zwei hintereinander geschalteten Erlenmeyerkölbchen, die mit KJ—Lösung beschickt waren. Dahinter befand sich ein $CaCl_2$—Rohr, das den aus den Kölbchen mitgeführten H_2O—Dampf zurückhielt. Das CO_2 endlich wurde in Natronkalk aufgefangen. Auch hier zeigten einige Versuche, von denen einer angeführt werden soll, daß eine KJ--Lösung die gelöste CO_2 nach längerem Durchleiten von trockener und CO_2—freier Luft wieder gänzlich abgegeben hat. Es wurde dazu folgendermaßen verfahren: Ein mit KJ—Lösung gefülltes Absorptionstürmchen und ein $CaCl_2$—Rohr wurden vor und nach dem Durchleiten von CO_2 gewogen. Darauf wurde ein starker Luftstrom hindurchgeschickt, und dann das Gewicht des Türmchens und das $CaCl_2$—Rohres nach einiger Zeit bestimmt. Die Ergebnisse eines solchen Versuches sind in der Tabelle 17 wiedergegeben.

Tabelle 17.

Dauer des Durchleitens von	Gewicht des Türmchens mit KJ—Lösung	Gewicht des $CaCl_2$—Rohres	Gewicht des KJ-Türmchens + $CaCl_2$—Rohres
CO_2: 20 Min.	70,2133 g	40,7957 g	111,0090 g
Luft: 15 Min.	70,2634 g	40,8088 g	111,0722 g
Luft: 40 Min.	70,1858 g	40,8222 g	111,0080 g
	70,1545 g	40,8542 g	111,0087 g

Die letzte Spalte der Tabelle zeigt, daß schon nach viertelstündigem Luftdurchleiten alles Kohlendioxyd entfernt ist.

Kehren wir nun zu den Dampfanalysen zurück, so ist noch zu erwähnen, daß nach Unterbrechung der Verbindung der Absorptionsapparate mit dem Dewargefäß der Luftstrom mittels einer Wasserstrahlpumpe durch die Apparate hindurchgesaugt wurde. Man war dann imstande, die Menge des Cl_2 ebenso wie die des CO_2 aus den Gewichtsänderungen zu beberechnen. Zur Sicherheit jedoch wurde das ausgeschiedene J und damit auch das Cl_2 noch maßanalytisch bestimmt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 18. Die Hauptmenge des Cl_2 blieb schon im ersten Kölbchen zurück; denn während die Flüssigkeit im ersten tief rotbraun gefärbt war, zeigte die des zweiten nur eine hellgelbe Färbung. Vergleichen wir die durch Wägung und maßanalytische Bestimmung ermittelten Cl_2—Mengen miteinander, so sieht man, daß sie sich nur um 0,5% unterscheiden. Es ist hier der Mittelwert als der richtige angenommen. Der mittlere Barometerstand war bei den beiden Versuchen 751 mm. Man findet daher für den Partialdruck des CO_2 den Wert 62,6 mm, was einen Temperaturunterschied von $-1{,}03^0$ gleichkommt.

Hier ergibt sich eine wesentliche Verschiedenheit mit dem direkt gefundenen Ergebnis. Eine Erklärung für den Unterschied soll erst im nächsten Abschnitt zu geben versucht werden.

Die Untersuchung der gesättigten Lösung wurde mit Hilfe der in Figur 3 dargestellten Pipette vorgenommen, indem aus einem CO_2—Chlor—Bade eine kleine Menge herausgehebert wurde, die dann durch Hindurchleiten von Luft zum Verdampfen gebracht

Tabelle 18.

Gewichtsänderung des I. KJ—Kölbchens	Gewichtsänderung des II. KJ—Kölbchens	Gewichtsänderung des $CaCl_2$—Rohres	Summe der Gewichtsänderungen ergibt Cl_2 in g	Cl_2 in Millimolen	Maßanal. Best. ergibt Cl_2 in Millimolen	Mittel
+ 0,1896 g	— 0,0446 g	+ 0,0764 g	0,2214	3,122	—	—
+ 0,2314 g	— 0,0884 g	+ 0,1400 g	0.2830	3,991	4,014	4,002

CO_2 in g	CO_2 in Millimolen	Dampfzusammensetzung in Mol % CO_2	Dampfzusammensetzung in Mol % Cl_2	Mittel CO_2	Mittel Cl_2
1,5281	34,730	91,77	8,23	91,67%	8,33%
1,9102	43,414	91,56	8,44		

wurde. Dabei wurde die Pipette nur eben aus dem Bade herausgehoben, um eine allzu rasche Verdampfung zu vermeiden. (Siedepunkt des Cl_2:—34,2°).

Um zu verhindern, daß beim Herauspipettieren CO_2—Flocken mit in die Pipette gelangten, wurde vor die Oeffnung ein kleiner Wattebausch gebunden, durch den die eintretende Lösung erst filtriert wurde. Die Trennung des Cl_2 und CO_2 geschah ebenso wie bei den Dampfanalysen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 mitgeteilt.

Tabelle 19.

Gewichtsänderungen des			Summe der Gewichtsänderungen ergibt Cl_2 in g	Cl_2 in Millimolen
I. KJ—Kölbchens	II. KJ—Kölbchens	$CaCl_2$—Rohres		
+ 0,6073 g	— 0,1385 g	+ 0,1425 g	0,6113	8,619
+ 0,7465 g	— 0,0037 g	+ 0,0553 g	0,7981	11,254

Maßanalytisch Cl_2 in Millimolen	Mittel	CO_2 in g	CO_2 in Millimolen
—	—	0,0785	1,784
11,598	11,43	0,111	2,52

Daraus finden wir die Zusammensetzung der Flüssigkeit zu 17,16% Cl_2 bezw. 17,86% Cl_2 u. 82,84% CO_5 bezw. 82,14% CO_2. Das Mittel ist 17,5% Cl_2 und 82,5% CO_2 (Molprozente).

e. Kohlendioxyd—Schwefelwasserstoff.

Ein mit Salzsäure und Schwefeleisen gefüllter Kippscher Apparat lieferte den gasförmigen Schwefelwasserstoff. Dieser wurde in einer H_2O—Waschflasche

gewaschen und dann beim Durchströmen eines $CaCl_2$-Rohres getrocknet, um von da in ein im Aetherbad gekühltes Reagenzrohr zu gelangen, in dem schon die früheren Kondensationen vorgenommen waren. Der überschüssige Schwefelwasserstoff, der nicht kondensiert wurde, wurde durch eine längere Glasröhrenleitung ins Freie fortgeführt. So wurden Belästigungen durch das giftige Gas während der Kondensation des H_2S vermieden. Die Kondensation dauerte hier bedeutend länger als beim Chlor, liegt doch der Siedepunkt des H_2S bei -62^0C, also um 28^0 tiefer als der des Chlors. Das Kältebad, an dem die Messung vorgenommen werden sollte, wurde in einem kleinen Dewargefäß angesetzt. Hierbei CO_2 als Rührgas zu verwenden, erwies sich als unmöglich, da bereits nach ganz kurzer Zeit die Röhren durch festes CO_2 verstopft waren. Es wurde deshalb entweder ein H_2S—Strom genommen, der sich beim Durchströmen eines mit CO_2—Schnee angefüllten Dewargefäßes mit CO_2 gesättigt hatte, oder ein Gasgemisch aus etwa $75^0/_0$ CO_2 und $25^0/_0$ H_2S, das einem größeren Glasbehälter entnommen wurde, in den die Gase in obigem Verhältnis eingeleitet wurden. Dieses Gasgemisch wurde deswegen genommen, weil festgestellt worden war, daß die Gasphase, die mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht steht, ungefähr diese Zusammensetzung hatte. Die letzte Anordnung erlaubte es auch, die Einwirkung des Rührgases vom reinen CO_2 bis zum reinen H_2S auf die Badtemperatur festzustellen. Eine Störung in der Rührung kam bei Verwendung der Gasgemische als Rührgas nicht mehr vor. In Tabelle 20 folgt das Ergebnis einer Messungsreihe, die bei einem Barometerstande von 738,5 mm vorgenommen wurde.

Tabelle 20.

Zeit	△ p	Rührgas
2^{25} h	—184,6 mm	¼ H_2S und ¾ CO_2, kontrolliert durch die Zahl der Gasblasen beim Durchgang durch 2 Glyzerinwaschflaschen. Badhöhe ungefähr 8 cm.
2^{30} „	—184,8 „	
2^{35} „	—184,7 „	
2^{40} „	—183,5 „	
2^{45} „	—184,6 „	
2^{50} „	—184,8 „	
2^{55} „	—184,9 „	

Zeit	△ p	Rührgas
4^{15} h	—182,2 mm	¼ H_2S+¾ CO_2, mäßige Rührung
4^{20} „	—183,4 „	
4^{25} „	—182,9 „	
4^{30} „	—183,5 „	
4^{35} „	—183,6 „	
4^{40} „	—183,6 „	
4^{45} „	—183,9 „	
4^{50} „	—183,8 „	
4^{55} h	—183,1 mm	H_2S, dieselbe Rührgeschwindigkeit
5^{00} „	—184,7 „	
5^{05} „	—185,9 „	
5^{10} „	—185,0 „	
5^{15} „	—185,1 „	
5^{20} „	—183,9 „	
5^{25} „	—184,0 „	

Zeit	△ p	Rührgas
5^{30} h	—184,7 mm	H_2S, Rührgeschwindigkeit größer
5^{35} „	—185,6 „	
5^{40} „	—186,1 „	
5^{45} „	—190,9 „	
5^{50} „	—191,3 „	
5^{55} „	—191,1 „	
6^{00} h	—188,3 mm	CO_2 allmählich zugelassen und H_2S abgestellt bis zur reinen CO_2 Rührung. Dieselbe Rührgeschw.
6^{05} „	—185,7 „	
6^{10} „	—184,1 „	
6^{15} „	—183,2 „	
6^{20} „	—183,2 „	
6^{25} „	—183,1 „	nur CO_2.
6^{30} „	—182,5 „	Rührg. setzt aus. Verstopfg. d. fest. CO_2.
6^{35} „	—183,3 „	
6^{40} „	—183,5 „	CO_2-H_2S, wie zuerst; Rührgeschw. wie v. 5^{30} h b. 5^{55} h
6^{45} „	—183,4 „	

0,9995 war das spez. Gewicht der gesättigten CO_2—H_2S—Lösung. Aus der Tabelle bis zum Doppelstrich können wir die Eigentemperatur des Gemisches CO_2-fest—H_2S-flüssig bestimmen. Um den hydrostatischen Einfluß in Rechnung zu bringen, müssen wir bei der Bestimmung der Eigentemperatur zu dem am Manometer abgelesenen Dampfdruck von (738,5—184,5) mm entsprechend wie bei den früheren Ge-

mischen noch $4 \times \frac{0{,}9995}{13{,}56}$ cm=3 mm abziehen. (738,5—184,8—3) mm=550,7 mm ist dann der Dampfdruck der CO_2 bei der Eigentemperatur des H_2S—CO_2 Bades. Nach der Tabelle 7 (Seite 22) gehört zu dem Dampfdruck von 550,7 mm die Temperatur von — 82,25°C, während die Sublimationstemperatur des reinen CO_2 bei 738,5 mm Barometerstand — 78,71° C beträgt. Die Differenz ist 3,54°. Der entsprechende Wert bei den anderen Mischungen war auf einem andern Wege gefunden worden. Die dort gebrauchte Methode der Berechnung ist hier aus dem Grunde nicht mehr anwendbar, weil der dabei benutzte Quotient $\frac{60{,}6 \text{ mm}}{1^0 \text{ C}}$ sich nur auf das Temperaturintervall von—78° bis —79,5° bezieht.

Aus den gemessenen Partialdrucken von 550,7 mm für CO_2 und 187,8 mm für HS_2 berechnet sich schließlich die Dampfzusammensetzung zu 74,6% CO_2 und 25,4% H_2S. (Molprozente) [1]).

Daß die Art des Rührgases nicht ganz ohne Einfluß auf die Badtemperatur ist, geht wohl unzweideutig aus dem 2. Teil der Messung hervor. Nachdem bei Anwendung des H_2S—CO_2—Gemisches eine gute Temperaturkonstanz erreicht war, zeigt sich ein Schwanken, sobald CO_2 gänzlich ausgeschaltet und H_2S allein verwandt wird. Bei stärkerer Rührung tritt das Sinken der Temperatur durch eine ständige Zunahme des Minderdrucks deutlich zu Tage, und zwar ist die daraus berechnete Temperaturerniedrigung rund 0,15°C. Beim allmählichen Hinzufügen das CO_2—Gases steigt das Manometer wieder bis auf den ursprünglichen Stand, der sich auch dann nicht

1) Zur Berechnung vergleiche Seite 26.

ändert, wenn nur CO_2 als Rührgas in das Bad eintritt. Leider verstopfte sich die Röhre sehr bald, so daß eine ungestörte, längere Beobachtung unter reiner CO_2—Rührung nicht angängig war. Am Schlusse ergibt das H_2S—CO_2—Rührgasgemisch (jedoch bei doppelt so großer Rührgeschwindigkeit wie im ersten Teil) wieder die Anfangseinstellung. Eine Erklärung für die Erscheinung, daß bei reiner oder vorwiegender H_2S—Rührung ein Sinken der Temperatur zu beobachten ist, ist wohl darin zu suchen, daß die Lösungswärme des CO_2 in H_2S dabei eine Rolle spielt. Das H_2S—Gas wird beim Eintritt in das kalte Bad kondensiert und löst dann einen wenn auch geringen Teil des Bodenkörpers auf. Die dabei auftretende Wärmetönung wird die Kondensationswärme überwiegen und so zum Sinken der Badtemperatur Anlaß geben. Einen Rückhalt findet diese Erklärung auch in der Tatsache, daß die Abkühlung um so deutlicher in Erscheinung tritt, ein je stärkerer H_2S—Strom in das Bad eingeleitet wird, während bei entsprechender Verstärkung eines Rührgasstromes von reinem CO_2 oder von einer CO_2—H_2S—Mischung sich die Einstellung am Manometer nicht ändert.

Ebenso wie beim Cl_2—CO_2—Bade wurde auch hier eine direkte Analyse der Dampfzusammensetzung vorgenommen. Die Bestimmung der beiden Komponenten geschah nach zwei verschiedenen Methoden:

1) Das aus einem im Dewargefäß angesetzten Bade austretende Gas wurde von Natronkalk quantitativ aufgefangen, denn Bleiacetatlösung, die in einer Waschflasche an die Natronkalkröhren angeschlossen war, zeigte keine Spur einer Fällung von Bleisulfid. Die Gewichtszunahme der Röhren wurde bestimmt, und dann der Inhalt in H_2O, dem etwas Na_2CO_3

hinzugefügt war, aufgelöst, und schließlich Bromlauge hinzugesetzt, um das Sulfid in Sulfat überzuführen. Dazu wurde das Ganze gekocht. Nachdem der Rückstand abfiltriert war, wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der dabei bleibende Rückstand zur Zerstörung der Brom-Sauerstoff-Verbindungen mit konz. HCl aufgenommen und von neuem eingedampft. Das geschah zweimal. Zum drittenmal wurde der Rückstand mit verdünnter HCl aufgenommen und das SO_4'' in der Wärme durch $BaCl_2$ als $BaSO_4$ gefällt. Aus dem $BaSO_4$ fand man das H_2S, und die Subtraktion von der bekannten Gewichtszunahme des Natronkalkes lieferte das CO_2. Das Ergebnis von zwei so ausgeführten Analysen ist folgendes (Tab. 21).

Tabelle 21.

Zunahme des Natronkalk H_2S+CO_2	H_2S in g aus $BaSO_4$	CO_2 in g	H_2S in Millimol	CO_2 in Millimol	Dampfzusammensetzung in Mol % CO_2	Dampfzusammensetzung in Mol % H_2S	Mittel Mol % CO_2	Mittel Mol % H_2S
1,3083	0,3995	0,9088	11,72	20,66	63,80	36,20	64,0	36,0
0,7972	0,2402	0,5570	7,05	12,66	64,23	35,77		

2) Die zweite Art der Bestimmung wurde so ausgeführt, daß das Gasgemisch zuerst über glühende Cu—Spiralen geleitet wurde, um den H_2S zu entfernen, während das CO_2 von Natronkalk absorbiert wurde. Auch hier zeigte ein Vorversuch, daß H_2S von Kupfer quantitativ zurückgehalten wurde, wenn der Gasstrom nicht mit zu großer Geschwindigkeit über die Spiralen hinwegstrich. Die Cu—Spiralen waren vorher im H_2—Strome, der vermittels eines T—Rohres in die Leitung eingeführt wurde, ausgeglüht worden. Nach Abstellung des Gasstromes vom

H_2S—CO_2—Bad wurde wieder H_2 nachgeschickt, um das noch in den Zuführungsröhren befindliche Gas in die Absorptionsapparate zu befördern und die Spiralen im H_2—Strom erkalten zu lassen. Um zur Wägung der Natronkalkröhren und der dahinter geschalteten $CaCl_2$—Röhre wieder Luftfüllung zu haben, wurde zum Schluß ein H_2O — und CO_2—freier Luftstrom durch die Absorptionsapparate hindurchgesaugt. Der H_2S wird hier aus der Gewichtszunahme des die Cu—Spiralen enthaltenen Rohres bestimmt. Diese ist gleich dem Gewicht des Schwefels, der in dem H_2S vorhanden war (Tab. 22).

Tabelle 22.

S in g	CO_2 in g	H_2S in Millimol	CO_2 in Millimol	Dampfzusammensetzung in Mol %		Mittel Mol %	
				CO_2	H_2S	CO_2	H_2S
0,3543	0,8435	11,05	19,17	63,4	36,6	63,1	36,9
0,4771	1,0795	14,88	24,54	62,8	37,2		

Es muß noch erwähnt werden, daß die durch einen Gummistopfen abgeschlossenen und nur durch ein Glasrohr mit der Umgebung verbundenen Bäder vor der Analyse eine Zeitlang ruhig standen (mindestens $^1/_2$ Stunde), damit man sicher sein konnte, daß sich keine Luft mehr über dem Bade befand.

In etwas anderer Anordnung wurden dieselben Versuche nach beiden Analysenmethoden noch einmal wiederholt. Es wurden nämlich die Bäder selbst durch ein H_2S—CO_2—Gasgemisch gerührt und die dann austretenden Dämpfe analysiert. Die Schnellig-

keit des Durchleitens war äußerst klein, um ein Spritzen des Bades nach Möglichkeit zu verhindern; aus demselben Grunde wurden nur breiige Bäder bei dieser Anordnung verwandt. Die erste Analysenmethode lieferte die in Tabelle 23 zusammengefaßten Ergebnisse:

Tabelle 23

Zunahme des Natronkalkes H_2S+CO_2	H_2S in g	CO_2 in g	H_2S in Millimol	CO_2 in Millimol	Zusammensetzung in Mol % H_2S	Zusammensetzung in Mol % CO_2
1,3999	0,3553	1,0446	10,43	23,74	69,5	30,5
0,5531	0,1419	0,4112	4,07	9,35	69,7	30,3
0,7018	0,1804	0,5214	5,29	11,85	69,1	30,9
0,6034	0,1488	0,4546	4,36	10,33	70,4	29,6
					Mittel	
					69,7	30,3

Die Ergebnisse nach der 2. Methode enthält Tabelle 24.

Tabelle 24

S in g	CO_2 in g	H_2S in Millimol	CO_2 in Millimol	Zusammensetzung in Mol. % CO_2	Zusammensetzung in Mol. % H_2S
0,2737	0,9666	8,53	21,97	72,0	28,0
0,6948	2,2279	21,67	50,64	70,0	30,0
				Mittel	
				71,0	29,0

Vergleichen wir die Werte der letzten Spalten in den Tabellen 21—24 miteinander, so fällt sofort der Unterschied zwischen denen der letzten beiden und

denen der ersten beiden auf. In den Tabellen 21 und 22 ist der H_2S—Gehalt weit größer als in 23 und 24, während die Resultate der beiden verschiedenen Analysenmethoden keine grundsätzlichen Verschiedenheiten aufweisen. Der Unterschied ist nun wohl darauf zurückzuführen, daß bei den ersten Versuchen das Bad an der Oberfläche eine höhere Temperatur hat als im Innern. Während des ruhigen Stehens sammelt sich der CO_2—Schnee auf dem Boden des Gefäßes, so daß in den oberen Badteilen der die Temperatur bestimmende Bodenkörper gänzlich fehlt und diese Badteile daher der Erwärmung durch Wärmeleitung der Gefäßwände und Strahlung des Dampfraumes viel leichter zugänglich sind. Entsprechend der höheren Temperatur wächst aber der Dampfdruck des Lösungsmittels, und so ist es möglich, daß der Dampf über der Lösung einen höheren H_2S—Gehalt aufweist, als dem Gleichgewichtszustand des Dreiphasensystems zukommt. Diese Vermutung gab Veranlassung, die Analysen in der 2. Anordnung auszuführen, und das Ergebnis bestätigt die Annahme vollauf.

Die soeben gegebene Erklärung gilt sinngemäß auch für die Abweichung der gefundenen von der aus der Temperaturmessung berechneten Dampfzusammensetzung des Chlorbades.

Nehmen wir nun die Ergebnisse der Tabellen 23 und 24 als die richtigen an, so ergibt sich daraus als Mittel 70,1 Mol % CO_2 und 29,9 Mol % H_2S. Dieser Wert zeigt eine recht große Differenz gegen denjenigen, der auf Seite 46 aus der gemessenen Gleichgewichtstemperatur berechnet wurde. Es kam darauf an festzustellen, worauf diese Abweichung beruhte.

Es wurde da zuerst an eine teilweise Polymerisation des H_2S bei tieferen Temperaturen gedacht (anomale Dampfdichte). Um einen Anhalt dafür zu bekommen, wurde Schwefelwasserstoffgas in einem Jolly'schen Luftthermometer auf sein Verhalten bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Mit Hilfe des Barometerstandes konnte man am Manometer die Drucke ablesen, die das im Glasballon eingeschlossene Gas bei verschiedenen Temperaturen ausübte. Ich arbeitete bei Temperaturen zwischen 0^0 und—60^0 (Eis bezw. durch festes CO_2 gekühlter reiner Aether). Die Temperaturmessung geschah mit einem Pentanthermometer. Als Ausgangsdruck- und Temperatur dienten die Werte bei 0^0 C. Daraus und aus dem bei der Versuchstemperatur T_1 abgelesenen Druck p_1 kann man mit Hilfe der Beziehung $\frac{p_0}{p_1} = \frac{T_0}{T_1}$ den Wert von T_1 jedesmal berechnen. Stimmt der so gefundene Wert mit dem am Pentanthermometer abgelesenen überein, so ist das Verhalten des eingeschlossenen Gases als normal zu bezeichnen. In Tabelle 25 sind die Resultate der Untersuchung wiedergegeben.

Tabelle 25

p_0 mm Hg	p_1 mm Hg	T_0	T_1 gef.	T_1 ber.
771,5	737,9	273	261,9	261,1
771,5	714,9	273	253,2	253,0
771,5	685,3	273	242,4	242,5
771,5	657,4	273	232,2	232,7
771,5	628,5	273	221,8	222,4
777,5	605,7	273	213,9	214,3

Darin stimmen die beiden letzten Spalten so gut überein, daß wir die Annahme einer Polymeri-

sation fallen lassen müssen. Man erhielt dasselbe Ergebnis, wenn der Glasballon statt reinen H_2S ein Gemenge von H_2S und CO_2 im Verhältnis 2,3:1 enthielt. Bei der Untersuchung dieses Gemisches war es möglich, noch unterhalb —60°C zu gehen, ohne daß eine Kondensation des H_2S im Glasballon eintrat. (siehe Tab. 26).

Tabelle 26.

p_0 mm Hg	p_1 mm Hg	T_0	T_1 gef.	T_1 ber.
806,6	739,2	273	250,8	250,2
806,6	684,4	273	231,7	231,7
806,6	619,2	273	209,6	209,6
806,6	590,8	273	199,7	199,7

Daß auch das CO_2 eine normale Dampfdichte besitzt, geht aus der Tabelle 27 hervor; der Ballon war bei dem Versuch mit reinem CO_2 gefüllt.

Tabelle 27.

p_0 mm Hg	p_1 mm Hg	T_0	T_1 gef.	T_1 ber.
783,4	711,7	273	248,5	248,0
783,4	634,0	273	220,7	220,9
783,4	568,1	273	197,5	198,0

Eine zweite Möglichkeit, einen Grund für die Abweichung zu finden, lag in der Annahme, daß der Bodenkörper nicht reines CO_2 sei, sondern sich mit dem Lösungsmittel zu einer festen Lösung vereinigt habe. Doch stellte sich auch diese Annahme als nicht stichhaltig heraus. Es wurden nämlich einige ccm

CS_2 zu einem Aetherbade hinzugefügt und dann beobachtet, ob dieser Zusatz eine Aenderung der Temperatur hervorrief, die dann einen Schluß auf eine Veränderung des Bodenkörpers erlaubt hätte. Wenn irgend eine Flüssigkeit mit dem CO_2 zu einer festen Lösung zusammentreten sollte, so war das am ehesten von CS_2 wegen der nahen Beziehungen zu erwarten, die in chemischer Hinsicht zwischen diesen beiden Stoffen bestehen. Wie man aber aus der Tabelle 28 schließen darf, läßt CS_2 den Bodenkörper unbeeinflußt, denn die Temperatur des Bades bleibt dieselbe, da sich die Einstellung am Manometer nicht wesentlich ändert.

Tabelle 28.

Zeit	△ p in mm		Zeit	△ p in mm	
6^{10} h	+ 3,0	+ 8 ccm CS_2	6^{45} h	+ 3,2	+ 4 ccm CS_2
15 „	+ 3,1		^{52} „	+ 3,0	
20 „	+ 3,0		7^{0} „	+ 3,2	
25 „	+ 3,1				
40 „	+ 3,2				

Man wird daher wohl sagen können, daß die Abweichung in der berechneten und gefundenen Dampfzusammensetzung auf irgendwelche Versuchsfehler zurückzuführen ist. Es liegt am nächsten, den zu hohen H_2S—Gehalt dadurch zu erklären, daß beim Austritt des Rührgases aus der Badflüssigkeit ein Spritzen nicht gänzlich zu vermeiden ist, und daß dabei Flüssigkeitströpfchen an die wärmeren Badwände geworfen werden und dort verdampfen. Daß hierdurch ein wesentlich zu hoher H_2S—Gehalt des Dampfes hervorgerufen werden kann, ergibt sich aus der Zusammensetzung der gesättigten Lösung. Sie wurde durch direkte Analyse der Flüssigkeit

ermittelt. Dabei wurde die zweite Bestimmungsmethode benutzt: Zersetzung des H_2S über Cu. Um die Lösung zum Verdampfen zu bringen, durfte hier nicht Luft, sondern mußte H_2 durch die Pipette getrieben werden, da sonst eine Oxydation der Kupferspiralen durch den Luftsauerstoff eingetreten wäre. Es wurde gefunden 25,4 Mol. % CO_2 und 74,6 Mol. % H_2S. Eine weitere, aber wohl weniger ausschlaggebende Fehlerquelle ist in einer gewissen Unreinheit des technischen Kohlensäureschnees zu sehen. Festes CO_2, aus einer Stahlflasche entnommen, enthält immer Verunreinigungen, die nach Caspar eine direkte Analyse des CO_2—Aetherbaddampfes wegen der kleinen Aetherkonzentration unmöglich machen. Es ist nicht untersucht worden, in welcher Weise sie die Analysenergebnisse beeinflussen.

Man wird daher behaupten dürfen, daß sowohl das Cl_2— als auch das H_2S—Bad sich so verhalten, wie es nach der Roozeboomschen Theorie zu erwarten ist, nach welcher reines CO_2 als Bodenkörper vorhanden ist, dessen Partialdruck allein für die Badtemperatur bestimmend ist und diese solange konstant erhält, bis die letzte Spur von Bodenkörper verschwunden ist.

Auch für alle anderen untersuchten Mischungen läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Abweichung der gemessenen, von der aus der Analyse der Dämpfe berechneten Gleichgewichtstemperatur in dem Sinne liegt, daß der Dampf einen etwas zu großen Gehalt an Lösungsmittel aufweist, d. h. wohl in allen Fällen durch Verspritzung von kleinen Flüssigkeitsmengen verunreinigt ist. Diese Erscheinung muß, wie ja auch gefunden wurde, bei den flüchtigsten Lösungsmitteln, die größten Fehler verursachen.

Der Vollständigkeit halber soll noch aus der gemessenen Dampfzusammensetzung von 29,9% H_2S und 70,1% CO_2 [bestimmt bei 750 mm Barometerstand] der Partialdruck der Komponenten und die zu erwartende Temperaturerniedrigung berechnet werden. Man findet für den Partialdruck des CO_2 525,8 mm für den des H_2S 224,2 mm. —78,53° ist der Sublimationspunkt des reinen CO_2 bei 750 mm; — 82,73° entspricht dem Dampfdruck von 540,2 mm. Demnach müßte die Eigentemperatur des H_2S—CO_2—Bades 4,20° tiefer liegen als die des reinen CO_2; nach S. 46 wurde 3,54° gefunden.

Nach Steele u. Mc. Intosh[1]) beträgt der Dampfdruck des reinen flüssigen H_2S bei — 82,73° 208 mm. Nach der letzten Berechnung hat der H_2S in der mit festem CO_2 gesättigten Lösung einen Partialdruck von rund 224 mm. Durch die Auflösung des CO_2 wäre also keine Dampfdruckerniedrigung —, sondern eine Erhöhung erfolgt, was nicht möglich sein kann. Der aus der Temperaturmessung als Partialdruck des H_2S sich ergebende Wert von 187,8 mm dürfte daher der Wirklichkeit eher entsprechen.

Beim CO_2—Cl_2—Gemisch fanden wir aus der Dampfzusammensetzung für Cl_2 den Partialdruck von 62,6 mm. Die Temperatur war dort—79,7°. Nach Johnson u. Mc. Intosh[2]) beträgt der Dampfdruck des reinen Cl_2 bei dieser Temperatur 58,1 mm. Demnach hätte auch das Cl_2 in der Lösung einen höheren Dampfdruck als im reinen Zustande. Auch da dürfte der aus der Temperaturmessung als Partialdruck des Cl_2 sich ergebende Wert von 49,2 mm eher der Wirklichkeit entsprechen.

1) Z. f. physik. Ch. 55, 144 (1906). 2) Journ. Amer. chem. Soc. 31, 1138 (1899).

f. Uebersicht.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Untersuchungen (a—e) sind in der Tabelle 29 zusammengestellt worden.

Tabelle 29.

Lösungsmittel Stoff	S. P.	Flüssigkeitszusammensetzung Lösgsm. CO_2 Mol. %	Dampfzusammensetzung Lösgsm. CO_2 Mol. % gef.	Dampfzusammensetzung Lösgsm. CO_2 Mol. % ber.[1])	Temperaturunterschied gegen festen CO_2 Schnee gef.	Temperaturunterschied gegen festen CO_2 Schnee ber.[2])
C_2H_5Cl	$+12^0$	67,7 32,3	0,30 99,70	0,12 99,88	$-0,018^0$	$-0,038^0$
SO_2	$-10,8^0$	66,4 33,6	0,28 99,72	0,22 99,78	$-0,026^0$	$-0,035^0$
$(CH_3)_2O$	$-24,5^0$	— —	1,38 98,62	0,55 99,45	$-0,07^0$	$-0,17^0$
Cl_2	$-34,2^0$	82,5 17,5	8,33 91,67	6,53 93,47	$-0,81^0$	$-1,03^0$
H_2S	-62^0	74,6 25,4	29,9 70,1	25,43 74,57	$-3,54^0$	$-4,20^0$

[1]) aus der Badtemperatur. (Mittlerer Barometerstand: 750 mm).
[2]) aus der Dampfanalyse.

Wie bereits im vorigen Abschnitt erörtert, besteht noch eine gewisse Differenz einerseits zwischen der gefundenen Dampfzusammensetzung und der aus der gemessenen Temperatur unter der Annahme, der

Bodenkörper sei reines CO_2, berechneten und andrerseits natürlich dementsprechend auch zwischen der gemessenen Temperatur und der aus der Dampfzusammensetzung unter derselben Annahme berechneten. Aus den oben besprochenen Gründen gebe ich den gemessenen Temperaturen und den berechneten Dampfzusammensetzungen den Vorzug.

Wir sind nun imstande, aus den Angaben der Tabelle 29 für die Systeme $C_2H_5Cl-CO_2$, SO_2-CO_2, Cl_2-CO_2 und H_2S-CO_2 die Punkte J, A, C, D, F in dem Roozeboomschen Isobarenschnitt einzuzeichnen. Das ist (und zwar mit den gemessenen Temperaturen und den daraus berechneten Dampfzusammensetzungen) in dem Diagramm (Fig. 7) geschehen, in dem die Siede- und Dampfkurve des Systems Aethyläther—CO_2 zum Vergleich mit eingezeichnet ist. Ich habe für die anderen Systeme diese Kurven ebenfalls eingezeichnet unter der Annahme, daß sie denen des Aether—CO_2—Gemisches analog verlaufen. Man sieht, daß nur für die Systeme Cl_2-CO_2 und H_2S-CO_2 die Punkte J, C und A deutlich auseinanderfallen. Doch zeigen die Sublimationskurven einen fast wagerechten Verlauf entsprechend dem kleinen Unterschied, den die Eigentemperatur dieser Mischungen im Vergleich zum Sublimationspunkt des CO_2—Schnees aufweist, solange CO_2 als Bodenkörper zugegen ist.

III. Die verschiedenen Formen des Dampfdruckthermometers und der Nachweis des hydrostatischen Einflusses.

Bei den Messungen mit dem Dampfdruckthermometer waren verschiedene Formen im Gebrauch. Anfänglich kam nur die von Caspar angegebene

und gebrauchte Form in Betracht, deren Hauptteil, das Kondensationsgefäß, in der Fig. 8 wiedergegeben ist. Die Birne war nur wenig länger als 1 cm, in der Breite ging die Ausdehnung nicht über 1 cm hinaus. Doch erwies sich diese Art des Thermometers als unpraktisch, insofern nämlich, als vor jeder Messungsreihe das Kondensationsgefäß neu gefüllt werden mußte; wollte man eine Füllung längere Zeit aufheben, so war damit ein großer Verbrauch von CO_2 verbunden, der sich auf die Dauer recht kostspielig stellte. Außerdem war nach jeder Füllung eine Prüfung des Inhalts notwendig, zur Feststellung, ob die Füllung auch rein genug war. Dazu kommt noch, daß zu jeder Kondensation mindestens $^3/_4$ Stunden gebraucht werden, wobei die Prüfung des Inhalts noch nicht mit eingerechnet ist. Es erschien daher zweckmäßig, den Apparat so umzuformen, daß diese unerwünschten Begleiterscheinungen fortfielen. Einen Anhalt dazu lieferte die Angabe von Stock und Nielsen[1]), die einen Apparat mit einer ständigen, Sauerstofffüllung schon vorher zu Temperaturmessungen benutzt hatten. Es mußte nun zunächst versucht werden, ob auch dann eindeutige Resultate zu erhalten waren, wenn nur eine ganz geringe Menge CO_2 in der Birne vorhanden war. Zu einem Vorversuch wurde der Apparat in der von Caspar gebrauchten Anordnung gefüllt, dann aber soviel von dem Gase wieder ins Freie gelassen, daß es nach gänzlichem Verdampfen des festen CO_2 in den Röhren nur noch unter einem Ueberdruck von 10 cm Hg stand. Nachdem dann die Birne in ein Aetherbad eingetaucht war, gab nach kurzer Zeit das Abnehmen des Ueberdrucks zu erkennen, daß Kondensation eingetreten war, und die nachfolgende Einstellung am Manometer

1) Ber. 39 II, 2066 (1906).

stimmte mit der zu erwartenden gut überein. Da aber das Kondensationsgefäß, das eigentliche Thermometer, durch einen Kautschukschlauch mit dem Manometer in Verbindung stand, so war es unmöglich das CO_2 längere Zeit unter Druck in den Röhren aufzubewahren, da es zu schnell durch den Kautschuk hindurchdiffundierte. Eine starre Verbindung war also unbedingt notwendig. Deshalb wurde ein Glasapparat von der in Fig. 19 angegebenen Form konstruiert, der auf einem Brett befestigt war. Diese Form entsprach dem Stockschen Thermometer insofern, als auch hier der für die Temperaturmessung in Betracht kommende Teil AE nur durch eine einfache Glaswand von dem zu untersuchenden Kältebade getrennt war. B war ein 50 ccm fassendes Vorratsgefäß für CO_2. Durch den Hahn bei C konnte aus dem Hg—Niveaugefäß Hg in die Manometerschenkel CD und CB eingelassen werden. Nach sorgfältiger Trocknung der Glasröhren wurde von D aus die Füllung mit CO_2 vorgenommen, nachdem durch mehrmaliges Auspumpen und nachfolgendes Nachspülen mit CO_2 die Luft möglichst vollkommen entfernt war. Dabei tauchte A in ein CO_2—Aetherbad ein, das durch Einleiten von H_2 bis unter —90° C abgekühlt war. Es wurde so erzielt, daß sich eine reichliche Menge CO_2—Gas in der Birne und im Stiel kondensierte. Durch vorsichtiges Einlassen von Hg ins Manometer wurde dann dieses Kondensat abgesperrt. Davon wurde aber der weitaus größte Teil wieder ins Freie gelassen, nachdem das Kältebad entfernt worden war und die Verdampfung begonnen hatte. Das überschüssige Gas nahm auf diese Weise die Verunreinigungen, die sich eventuell in den Röhren angesammelt hatten, wieder mit hinaus. Nur soviel CO_2 wurde zurückbehalten, daß es nach

gänzlichem Verdampfen unter einem Druck von etwa 40 cm Hg stand. Als nun mit diesem Apparat an einem Alkoholbad eine Messung vorgenommen wurde, erhielt man zwar eine konstante Einstellung; doch konnte diese der Temperatur des Bades nicht entsprechen: statt etwa + 8 mm wurden + 13,5 mm gemessen. Da es nicht ganz sicher war, ob die Schuld an diesem Mißerfolge nicht einer unreinen Füllung des Thermometers zuzuschreiben war, wurde das Thermometer von neuem mit CO_2—Gas wie oben gefüllt, nachdem durch eine Analyse bestimmt worden war, daß das CO_2 im Höchstfalle 0,03% von KOH nicht absorbierbare Verunreinigungen enthielt. Aber auch diesmal hatte eine Temperaturmessung am Alkoholbad nicht die gewünschten Erfolge; die konstante Einstellung entsprach nicht der Temperatur, die dem mäßig gerührten Bade zukommen mußte. Die Ursachen für das Mißlingen wurden in der unzweckmäßigen Form des Thermometerstieles gefunden und in der Eigenschaft eines flüssigen Bades, daß dessen Temperatur von der Höhe abhängig ist. Nun ist bei der obigen Form des Thermometers außer der Birne noch ein großer Teil des zum Manometer führenden Stieles mit dem Bade direkt in Berührung, es müßte sich daher das CO_2 an den Stellen niederschlagen, die in den kältesten Teilen des Bades liegen; das sind bei einem mäßig gerührten Bade die oberen Badgegenden. Jedenfalls ist zu erwarten, daß der Stand am Manometer dem Dampfdruck des an diesen Stellen des Stieles kondensierten CO_2 entspricht, da diese dem Manometer am nächsten liegen. Jedoch sind gerade die in den obersten Badgegenden liegenden Teile des Stieles noch dem eintretenden Wärmestrome, insbesondere der Erwärmung durch die leitenden Glaswände ausgesetzt; bei der geringen Menge und dem-

entsprechend kleinen Wärmekapazität des CO_2-Schnees ist die Einwirkung sicher nicht unbedeutend. Daraus ist wohl erklärlich, daß die Einstellung am Manometer nicht der Temperatur der kältesten Stellen des Bades entspricht, wie es eigentlich der Fall sein müßte, sondern daß im Gegenteil ein zu großer Dampfdruck gemessen werden muß. In dieser Form war also das Thermometer nicht zu verwenden. Nun hatte aber doch der Vorversuch bei Verwendung des Casparschen Thermometers brauchbare Ergebnisse gezeitigt. Dieses unterscheidet sich von der neuen Form im Wesentlichen dadurch, daß der Teil, der die Verbindung der Birne mit dem Manometer herstellt, von einer unmittelbaren Berührung mit dem Bade ausgeschlossen ist. In ihm kann sich kein CO_2 kondensieren, und erst der Dampfdruck des in der Birne vorhandenen Schnees ist maßgebend für die Einstellung des Manometers. In der Tat zeigten die Messungen ein ganz anderes Bild, nachdem man den Thermometerstiel mit einem Glasmantel umgeben hatte, so daß eine 1,5 mm dicke Luftschicht die innere Röhre von der äußeren trennte. Es konnte dann später gezeigt werden, daß es für die Schnelligkeit und Richtigkeit der Einstellung belanglos war, ob der Luftmantel ausgepumpt war oder nicht. Zur Abkürzung soll fernerhin das Casparsche Thermometer mit I, das in der zuletzt beschriebenen Form mit II bezeichnet werden.

Es wurde nämlich noch ein drittes Thermometer gebaut, bei dem das Vorratsgefäß B fehlte, die Menge des sich bei der Kondensation in der Kugel niederschlagenden Kohlendioxyds also beträchtlich geringer war. Bei gewöhnlicher Temperatur stand das eingeschlossene Gas unter einem Druck von etwa 50 cm Hg. Im Uebrigen hatte dieses Thermometer III

dieselben Maße[1]) wie II, und die Ergebnisse waren gleichfalls einwandfrei.

Nachdem es so gelungen war, brauchbare Thermometer mit Dauerfüllungen herzustellen, war es noch von Interresse, sie hinsichtlich der Schnelligkeit der Einstellung und ihres Ganges mit dem Thermometer I zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurden zunächst die Thermometer II und III, die in ein und dasselbe Kältebad eingetaucht wurden, das einmal aus reinem CO_2—Schnee, dann aus einer CO_2—Aether—Mischung bestand, miteinander verglichen. Darauf wurde der Vergleich zwischen I und III, beide in einem Aetherbade, vorgenommen. Ein Teil dieser Messungen ist in den Tabellen 30 und 31 zu finden.

Das Ergebnis der Tabelle 30 können wir dahin zusammenfassen, daß in der Schnelligkeit der Einstellung zwischen II und III kaum ein Unterschied zu bemerken ist. Auch in ihrem Gang stimmen sie

Tabelle 30.

Thermometer II und III.

CO_2-Schnee.		CO_2 als Rührgas.		Aether—CO_2-Schnee.		
II	Zeit	III	II	Zeit	III
+ 0,9 mm	4^{45} h	± 0,0 mm	+ 5,2 mm	5^{40} h	+ 3,6 mm
+ 1,1 „	5^{15} „	+ 0,5 „	5^{45} h beide Thermometer herausgenommen und den Inhalt sich verflüchtigen lassen, dann beide wieder gleichzeitig eingetaucht.		
nachgestopft u. 3 Sek. lang Luft statt CO_2 durch das Bad geblasen.					
— 145 mm	5^{17} h	— 130 mm			
— 3,0 „	5^{30} „	— 6,0 „	+ 7,0 mm	5^{55} h	+ 8 mm
— 0,5 „	5^{35} „	— 0,6 „	+ 5,0 „	6^{00} „	+ 3,6 „
+ 0,4 „	5^{40} „	± 0,0 „	+ 5,0 „	6^{05} „	+ 3,6 „
+ 0,4 „	5^{45} „	± 0,0 „	+ 5,0 „	6^{10} „	+ 3,2 „
+ 0,4 „	5^{50} „	± 0,0 „	+ 5,0 „	6^{15} „	+ 3,4 „

1) Stiel 40 cm lang, Manometerschenkel etwa 80 cm; lichte Weite der Röhren 0,4 cm.

Tabelle 31.

Thermometer I und III.

Aether—CO_2-Schnee.

I.	Zeit	III.	I.	Zeit	III.
4^{10} h	CO_2—Schnee zum Bade		5^{31} h	beide Thermometer kurze Zeit aus dem Bade herausgenommen und wieder gleichzeitig eingetaucht.	
— 11 mm	4^{15} h	— 20,5 mm	+ 70 mm	5^{35} h	+ 130 mm
— 14,1 „	4^{20} „	— 24,0 mm	+ 11 „	5^{40} „	+ 20 „
— 6,9 „	4^{25} „	— 13,0 „	+ 7,5 „	5^{45} „	+ 8 „
— 1,5 „	4^{30} „	— 7,0 „	+ 5,8 „	5^{50} „	+ 5 „
+ 1,5 „	4^{35} „	— 4,0 „	+ 5,8 „	5^{55} „	+ 4 „
+ 3,0 „	4^{40} „	— 2,0 „	+ 5,8 „	6 „	+ 3,8 „
+ 3,5 „	4^{45} „	— 1,0 „			
+ 4,0 „	4^{50} „	+ 0,1 „			
+ 4,9 „	5 „	+ 1,9 „			
+ 5,0 „	5^5 „	+ 2,5 „			
+ 5,2 „	5^{10} „	+ 3,0 „			
+ 5,6 „	5^{15} „	+ 3,8 „			
+ 5,8 „	5^{20} „	+ 4,0 „			
+ 5,8 „	5^{25} „	+ 4,0 „			
+ 5,8 „	5^{30} „	+ 3,8 „			

nahezu überein. Wenn zur Zeit 5^{17} h (Tabelle 30) zwischen beiden Ablesungen eine Differenz von 15 mm vorhanden ist, so ist das größtenteils darauf zurückzuführen, daß beide Ablesungen nicht zur selben Zeit erfolgen konnten, was bei der großen Aenderungsgeschwindigkeit der Einstellung eigentlich nötig gewesen wäre. Daß in dem 2. Teil der Tabelle 30 die konstanten Einstellungen nicht identisch sind, beruht darauf, daß sich die Birnen nicht in derselben Höhe des mäßig gerührten Bades befanden, da sonst ein Berühren der Birnen untereinander oder mit den Wänden des Dewar-Gefäßes schlecht zu vermeiden war. Das gilt ebenfalls für die Einstellung bei den Thermometern I und III in Tabelle 31. Der Vergleich dieser Thermometer ergibt, daß I die konstante Einstellung etwas schneller erreicht als III, wie es aus dem 2. Teil der Tabelle 31 hervorgeht. Andererseits

ist aber häufiger zu beobachten gewesen, daß I einer Temperaturänderung nicht so schnell zu folgen vermag wie III; als Beleg dafür kann ebenfalls der 2. Teil der Tabelle 31 dienen, wo diese Eigentümlichkeit hauptsächlich in dem großen Unterschied von 70 und 130 mm zum Ausdruck kommt. Der Grund dafür ist wohl in der größeren Menge und dementsprechend größeren Wärmekapazität des CO_2—Schnees in der Birne von I zu sehen, der die Menge des in III und II kondensierten CO_2 um ein Mehrfaches übertrifft. Demnach dürften die Thermometer II und III als die für die Verfolgung von Temperatur-Aenderungen geeigneten bezeichnet werden. Allerdings hat I infolge seiner Kautschukverbindung mit dem Manometer den Vorzug größerer Beweglichkeit, die vor allen Dingen eine leichtere luftdichte Einführung in das Kältebad gestattet oder gegebenenfalls eine mechanische Rührung mit der Birne selbst erlaubt. Aber in Anbetracht der steten Gebrauchsfertigkeit und der viel leichteren Handhabung haben sich die Thermometer II und III als die praktischeren erwiesen. Sie konnten ohne Reibung durch eine große Bohrung des Gummistopfens, der das Kältebad verschloß, in dieses eingetaucht werden. Der kleine Zwischenraum zwischen Gummistopfen und Thermometer wurde mit Watte ausgestopft, wodurch eine direkte Verbindung des Gasraumes über dem Bade mit dem Außenraume vermieden wurde. Außerdem wurde durch die Gasrührung in ausgiebiger Weise dafür gesorgt, daß Spuren von Luft sofort wieder aus dem Gasraum entfernt wurden. Dann und wann zeigten II und III insofern eine Schwierigkeit, als eine freiwillige Kondensation nach dem Eintauchen in das Aether- oder Alkoholbad nicht eintrat. Diese war aber immer

dann zu erreichen, wenn man die Birne einen Augenblick aus dem Bade in die Luft hob, wo die durch die Verminderung des Partialdrucks des CO_2 hervorgerufene lebhafte Verdampfung der außen an der Kugel haftenden Badflüssigkeit eine so starke Abkühlung bewirkte, daß sofort die Kondensation eintrat.

Was das CO_2 anlangt, das zur Füllung benutzt wurde, so wurde es nach derselben Weise gewonnen, die schon Caspar angewandt hatte[1]). Auch hier konnte eine ursprüngliche Reinheit von 99,97% garantiert werden. Teilweise wurde dieses Gas auch als Rührgas benutzt; meistens jedoch lieferte ein Kippscher Apparat Gas zu diesem Zweck. Das einer CO_2—Bombe entnommene Gas hatte derartig große Beimengungen von gasförmigen Verunreinigungen, die von KOH nicht absorbiert wurden (bis zu 16%), daß bei Verwendung dieses Gases eine brauchbare Temperaturbestimmung nicht auszuführen war.

Schon von Caspar ist eine Abhängigkeit der Temperatur von der Höhe des Bades dadurch nachgewiesen worden, daß die Thermometerbirne an einer und derselben Stelle im Dewargefäß belassen wurde, während die Höhe des flüssigen Bades variiert wurde. Aus der Verschiedenheit der Einstellungen am Manometer konnte mit Sicherheit auf eine Verschiedenheit der Temperaturen geschlossen werden. Man ist aber auch im Stande, an einem und demselben Bade die Temperaturverschiedenheit in den einzelnen Höhenlagen nachzuweisen. Es ist dabei zweckmäßig, keine oder doch nur eine ganz schwache Rührung zu verwenden, damit die den einzelnen Stellen zukommenden Temperaturen durch die mechanische Vermischung der Badteile sich nicht ausgleichen können. Ferner müssen ziemlich steife Bäder genommen

1) Z. f. physik. Chemie 86, 257–293 (1914).

werden, damit nicht das feste CO_2 bloß auf dem Boden des Dewargefäßes vorhanden ist und infolgedessen die oberen Badteile eine höhere Temperatur haben als die unteren. Um die bei der Herstellung der Bäder mit eingedrungene Luft, die eine tiefere Temperatur verursachen würde, als dem Bade zukommt, nach Möglichkeit zu entfernen, wurde längere Zeit ein CO_2—Strom durch das Bad geleitet. Während der Messung jedoch gelangte das Gas nur auf die Oberfläche des Bades, um so ein Eindringen von Luft in den Gasraum zu verhindern. Da die Thermometer II und III fest auf einem Standbrett aufmontiert waren, so wurde die Aenderung der Eintauchtiefe durch Höher- und Niedrigerstellen des Dewargefäßes erreicht. Um die Höhe der Badsäule von der Mitte der Birne bis zur Oberfläche genau zu kennen, wurde die Entfernung von einer Marke des Stieles bis zur Badoberfläche gemessen, und dann von der bekannten Länge des Stieles abgezogen Das geschah am einfachsten durch Einführen eines kräftigen Cu—Drahtes in das Dewargefäß; ein deutliches Zischen von entweichendem CO_2 zeigte an, daß der warme Draht die Oberfläche berührte. Tabelle 32 enthält einige Messungsresultate.

Aus diesen Daten geht hervor, daß in den verschiedenen Höhen der unteren Badpartien desselben Bades verschiedene Temperatur herrscht; sie nimmt mit der Höhe der auf der Thermometerbirne lastenden Badsäule zu. Beim 3. Versuch ist schon bei 10,5 cm und bei dem letzten bei 11 cm ein Umkehren des Thermometerganges zu verzeichnen. Das ist darauf zurückzuführen, daß in diesen Badteilen f e s t e s CO_2 bereits nicht mehr vorhanden war. Infolgedessen nehmen von hier nach der Oberfläche des Bades die Temperaturen wieder zu, da in einem ungerührten

Tabelle 32.

1)

Zeit	△ p	h-Badoberfläche über Birne
2^{2} h	+ 10,0 mm	17,5 cm
2^{3} „	+ 10,0 „	
2^{4} „	+ 8,2 „	15,2 „
2^{5} „	+ 8,2 „	
2^{6} „	+ 5,2 „	13 „
2^{7} „	+ 4,0 „	
2^{8} „	+ 4,0 „	
2^{9} „	+ 3,1 „	10,5 „
2^{10} „	+ 3,2 „	

Badhöhe 21 cm.

Die ganze Badhöhe ändert sich ein wenig, je nachdem das Thermometer tief eingetaucht war oder nicht.

2)

Zeit	△ p	h-Badoberfläche über Birne
2^{50} h	+ 4,0 mm	13 cm
2^{51} „	+ 4,1 „	
2^{54} „	+ 2,5 „	18 cm
2^{55} „	+ 3.4 „	
2^{56} „	+ 4,5 „	
2^{57} „	+ 6,0 „	20 cm
2^{59} „	+ 8,5 „	
3^{1} „	+ 10,0 „	
3^{3} „	+ 10,8 „	
3^{4} „	+ 11,2 „	
3^{5} „	+ 11,4 „	

Zeit	△ p	h-Badoberfläche über Birne
3^{6} h	+ 10,8 mm	17,8 cm
3^{7} „	+ 10,2 „	
3^{8} „	+ 10,5 „	
3^{11} „	+ 7,8 „	15 cm
3^{13} „	+ 7,4 „	
3^{14} „	+ 5,5 „	13 cm
3^{15} „	+ 5,2 „	
3^{16} „	+ 4,2 „	
3^{17} „	+ 4,2 „	

Badhöhe 21 cm.

3)

Zeit	△ p	h-Badoberfläche über Birne
1^{22} h	+ 10,3 mm	
1^{25} „	+ 9,9 „	
1^{26} „	+ 9,9 „	15 cm
1^{30} „	+ 9,2 „	
1^{32} „	+ 9,5 „	
1^{34} „	+ 9,5 „	
1^{40} „	+ 9,0 „	
1^{43} „	+ 8,8 „	13 cm
1^{45} „	+ 8,5 „	
1^{50} „	+ 8,3 „	
1^{53} „	+ 8,3 „	
1^{55} „	+ 10,2 „	
1^{56} „	+ 11,0 „	10,5 cm
1^{57} „	+ 11,8 „	
1^{58} „	+ 12,0 „	

Zeit	△ p	h-Badoberfläche über Birne
1^{59} h	+ 10,5 mm	
2^{2} „	+ 8,9 „	
2^{3} „	+ 8,5 „	13 cm
2^{4} „	+ 8,5 „	
2^{6} „	+ 8,4 „	
2^{7} „	+ 7,5 „	
2^{8} „	+ 7,2 „	
2^{12} „	+ 7,3 „	15 cm
2^{14} „	+ 8,1 „	
2^{18} „	+ 9,2 „	
2^{21} „	+ 9,3 „	
2^{24} „	+ 8,7 „	
2^{27} „	+ 10,0 „	17,5 cm
2^{32} „	+ 11,0 „	
2^{36} „	+ 11,2 „	

Badhöhe 19 cm.

4)

Zeit	△ p	h-Badoberfläche über Birne
2^{10} h	+ 11,6 mm	19 cm
2^{11} „	+ 10,0 „	16 cm
2^{12} „	+ 8,0 „	
2^{13} „	+ 6,2 „	
2^{14} „	+ 6,2 „	14 cm
2^{16} „	+ 6,2 „	

5)

Zeit	△ p	h=Badoberfläche über Birne
4^{33} h	+ 9,0 mm	
4^{34} „	+ 10,0 „	
4^{35} „	+ 10,5 „	20 cm
4^{36} „	+ 10,6 „	
4^{37} „	+ 10,5 „	
4^{38} „	+ 10,5 „	

Badhöhe 21 cm.

Zeit	△ p	h=Badoberfläche über Birne
4^{39} h	+ 9,5 mm	
4^{40} „	+ 8,3 „	15,5 cm
4^{41} „	+ 6,5 „	
4^{42} „	+ 6,0 „	
4^{43} „	+ 4,0 „	13,5 cm
4^{44} „	+ 3,8 „	
4^{45} „	+ 4,2 „	11,0 cm
4^{46} „	+ 5,8 „	

Bade sich die Erwärmung von der Oberfläche her in sehr starkem Maße geltend macht. Es fällt bei allen diesen Messungen auf, daß jedesmal nach einem tieferen Einstellen des Thermometers — welches dabei benutzt wurde, war gleichgültig — statt des zu erwartenden Steigens des Ueberdrucks zuerst ein Abnehmen zu beobachten war. Ueber diese Erscheinung, die anfangs nicht zu erklären war, vermag wohl folgende Ueberlegung Aufschluß zu geben. In dem Bereich des Bades, in dem die Messung vorgenommen wird, befindet sich nicht vorwiegend die gesättigte Aetherlösung, sondern der infolge des ruhigen Stehens dicht zusammengesinterte CO_2—Schnee, der ein viel größeres spez. Gewicht hat, (nach Behn 1,53—1,56) während nach einer Bestimmung mit der Westphalschen Wage die Lösung ein spez. Gewicht von 0,9090 besitzt. Es leuchtet ein, daß bei den die Birne umgebenden Badteilen nicht die gesättigte Lösung, sondern der feuchte Schnee, der sich an Birne und Stiel des Thermometers fest anlegen wird, druckbestimmend einwirkt. Wird nun die Birne tiefer eingestellt, so bildet sich über der Birne am Stiel entlang ein kleiner Kanal, der sich zuerst mit der gesät-

tigten Lösung anfüllen wird, so daß trotz des Tieferstellens der Druck auf die die Birne umgebenden Badteile kleiner wird, und die Temperatur sinkt. Bald aber füllt der leicht verschiebbare CO_2—Schnee den Kanal wieder aus, und die Temperatur steigt. Sollte diese Erklärung zutreffen, dann muß der aus den gemessenen Werten gebildete Quotient $\frac{dp}{dh} = \frac{\text{Druckänderung am Manometer}}{\text{Aenderung der Badhöhe über Birne}}$ mit dem Quotienten $\frac{1{,}53}{13{,}56} = \frac{\text{spez. Gewicht des } CO_2}{\text{spez. Gewicht des Hg}}$ wenigstens annähernd übereinstimmen. Aus den 5 Versuchen (Tabelle 32) erhält man der Reihe nach für $\frac{dp}{dh}$ die Werte: $\frac{6{,}8}{70} = 0{,}097$, $\frac{7{,}2}{70} = 0{,}103$, $\frac{1{,}9}{25} = 0{,}076$, $\frac{5{,}4}{50} = 0{,}108$ und $\frac{6{,}5}{65} = 0{,}103$; und als Mittelwert 0,097. Für den Quotienten $\frac{1{,}53}{13{,}56}$ bekommt man den Wert 0,113. Berechnen wir nun den Wert des Bruches $\frac{0{,}9090}{13{,}56}$, den für die gesättigte Aetherlösung gelten würde, so erhält man dafür den Wert 0,067. Man sieht, daß der gefundene Wert 0,097 besser mit dem aus dem spez. Gewicht des CO_2—Schnees, als mit dem aus der gesättigten Aetherlösung berechneten übereinstimmt. Bedenkt man ferner, daß dem Schnee eine große Menge der viel leichteren Lösung beigemengt ist und der Wert 1,53 aus diesem Grunde zu hoch gegriffen ist, so muß der Wert des Quotienten in Wirklichkeit kleiner sein und sich dem gefundenen von 0,097 nähern.

Bei allen diesen Messungen war es auffallend, daß sich die Eigentemperatur der Bäder immer als

etwas zu tief berechnete. Das kann aber darauf zurückgeführt werden, daß es bei der großen Menge des CO_2—Schnees recht lange dauerte, bis die beim Ansetzen der Bäder mit eingedrungene Luft ganz wieder entfernt war. Es hätte dazu eines längeren Durchleitens von CO_2—Gas vor der Messung bedurft, womit aber ein unerwünschtes starkes Schwinden des Bodenkörpers verbunden war. Der Partialdruck der Luft kann die Temperaturerniedrigung bewirkt haben. Da es sich bei diesen Messungen nur um Nachweis des hydrostatischen Einflusses, nicht um Bestimmung der Eigentemperatur handelte, so kann dieser Einfluß hier unbeachtet bleiben.

Es ist aber auch gelungen, in gewissen Fällen praktisch quantitativ Uebereinstimmung der gemessenen Temperaturänderungen mit den aus dem angenommenen hydrostatischen Einflusse berechneten nachzuweisen. Zu dieser Untersuchung dienten ganz dünnflüssige Aetherbäder mit nur wenig Bodenkörper, die sehr stark durch CO_2—Gas und, besonders bei größeren Badhöhen, mit der Gaszuführungsröhre mechanisch gerührt wurden, damit der Bodenkörper sich auf jede Stelle des Bades verteilte. Das Rohr war zu diesem Zweck geeignet geformt, wie es die Fig. 10 wiedergibt. Die beiden Austrittsöffnungen für das Gas sind nach oben gerichtet. An Bädern von verschiedenen Badhöhen sind die nachstehenden Messungsreihen gemacht worden (Tabelle 33).

Das Auffallende bei diesen 4 Beobachtungsreihen ist, daß bei einer Aenderung der Höhenlagen des Thermometers in den einzelnen Bädern eine Druckänderung am Manometer überhaupt nicht eintritt oder, falls vorhanden, 0,5 mm nicht überschreitet. Einzelne aus der Reihe fallende Wert wie z. B. 4,8 mm

Tabelle 33.

1)

Zeit	△ p	h=Badhöhe über Birne
12^{30} h	+ 10,0 mm	17 cm
12^{45} „	+ 8,5 „	
12^{50} „	+ 8,0 „	
12^{55} „	+ 6,5 „	
1 „	+ 7,0 „	
1^{5} „	+ 7,8 „	
1^{30} „	+ 7,8 „	

Zeit	△ p	h=Badhöhe über Birne
1^{35} h	+ 7,8 mm	11 cm
1^{40} „	+ 7,8 „	
1^{45} „	+ 7,8 „	5 „
1^{50} „	+ 7,8 „	

Badhöhe 20 cm.

2)

Zeit	△ p	h=Badhöhe über Birne
4^{30} h	+ 5,0 mm	12,3 cm
4^{33} „	+ 5,0 „	
4^{35} „	+ 7,0 „	7,5 cm
4^{38} „	+ 5,0 „	
4^{43} „	+ 5,1 „	
4^{48} „	+ 5,0 „	
4^{50} „	+ 5,1 „	5,5 cm
4^{52} „	+ 5,9 „	
4^{55} „	+ 5,0 „	
4^{59} „	+ 5,0 „	

Zeit	△ p	h=Badhöhe über Birne
5^{1} h	+ 5,1 mm	3 cm
5^{4} „	+ 5,0 „	
5^{7} „	+ 5,0 „	
5^{10} „	+ 5,0 „	
5^{13} „	+ 5,1 „	
5^{14} „	+ 5,1 „	

Badhöhe 14 cm.

3)

Zeit	△ p	h=Badhöhe über Birne
4^{11} h	+ 6,0 mm	9,5 cm
4^{18} „	+ 5,0 „	
4^{19} „	+ 5,0 „	
4^{21} „	+ 4,5 „	12 cm
4^{23} „	+ 4,6 „	
4^{25} „	+ 4,5 „	
4^{26} „	+ 4,8 „	14,5 cm
4^{28} „	+ 5,5 „	
4^{29} „	+ 6,0 „	

Zeit	△ p	h=Badhöhe über Birne
4^{30} h	+ 6,0 mm	7 cm
4^{32} „	+ 5,2 „	
4^{34} „	+ 5,0 „	
4^{37} „	+ 5,0 „	
4^{40} „	+ 5,2 „	
4^{42} „	+ 5,0 „	
4^{45} „	+ 4,9 „	
4^{47} „	+ 4,9 „	5 cm
4^{49} „	+ 5,0 „	
4^{52} „	+ 4,7 „	

Badhöhe 15 cm.

4)

Zeit	△ p	h=Badhöhe über Birne	Zeit	△ p	h=Badhöhe über Birne
3^{48} h	+ 4,6 mm		4^{12} h	+ 4,8 mm	
3^{50} „	+ 4,0 „		4^{15} „	+ 3,2 „	
3^{55} „	+ 3,2 „	7,5 cm	4^{16} „	+ 3,0 „	7,2 cm
3^{57} „	+ 3,2 „		4^{17} „	+ 3,0 „	
3^{58} „	+ 3,2 „		4^{20} „	+ 3,0 „	
3^{59} „	+ 3,2 „		4^{25} „	+ 3,1 „	
4^{1} „	+ 3,1 „		4^{26} „	+ 3,1 „	5 cm
4^{3} „	+ 3,0 „	2,6 cm	4^{28} „	+ 3,0 „	
4^{5} „	+ 3,0 „				
4^{7} „	+ 3,0 „		Badhöhe 10 cm.		
4^{10} „	+ 3,0 „				

in der letzten und 6,0 mm in der 3. Tabelle sind dadurch verursacht, daß die Birne die Wandung des Dewargefäßes berührte. Wenn keine hydrostatische Einwirkung vorhanden wäre, so müßte das Thermometer eine von der Nulllage nur wenig abweichende Einstellung zeigen. Es ergibt sich aber aus den obigen Messungen ein deutliches Steigen des konstanten Ueberdrucks am Manometer, je höher das Gesamtbad ist. Nun ist die Konstanz der Einstellung sehr leicht daraus zu erklären, daß infolge der energischen Rührung, die das Bad erfährt, ein Ausgleich der an den einzelnen Stellen verschiedenen Temperaturen stattfindet. Da ferner in einem ungerührten Bade die Temperatur von der Oberfläche bis zum Boden — vorausgesetzt, daß überall Bodenkörper vorhanden ist — stetig zunimmt, so liegt es nahe zu vermuten, daß bei einem kräftig gerührten Bade, wo ja an jede Stelle festes CO_2 hingeschleudert wird, sich eine konstante Temperatur ergeben wird, die etwa der Temperatur der Mitte eines stehenden Bades entsprechen würde. Sollte diese Annahme

richtig sein, so müßte der Quotient $\frac{\triangle \text{ p cm Hg}}{\text{halbe Badhöhe} = h/2 \text{ cm}}$ mit dem Quotienten $\frac{0{,}9090}{13{,}56} = 0{,}067$ identisch sein, da nach Seite 70 0,9090 das spez. Gewicht der gesättigten Aetherlösung ist. Suchen wir $\frac{\triangle p}{h/2}$ für die 4 Bäder auf (0,078; 0,071: 0,067; 0,064;) und bilden daraus den Mittelwert = 0,070, so sehen wir, daß er von dem berechneten so wenig verschieden ist, daß unsere Voraussetzung als richtig angesehen werden kann. Auf Grund dieser Tatsache sind im Teile B. II. der Arbeit die Eigentemperaturen der untersuchten Mischungen berechnet worden.

Wir hatten mit Eigentemperatur eines Kältebades die Temperatur eines Bades von der Höhe 0 bezeichnet (s. S. 24). Bei dem System CO_2—Aether ist es gelungen, diese experimentell zu bestimmen.

Dabei war der Aether nur in geringer Menge zugegen, die Hauptmasse des Bades bestand aus festem CO_2. Tabelle 34 gibt eine Messung wieder, die in ihrem ersten Teil an reinem CO_2-Schnee, im zweiten an einer Aether—CO_2-Schnee—Mischung von der erwähnten Beschaffenheit ausgeführt wurde. Bei beiden Messungen wurde ein mäßiger CO_2—Strom durch das Bad geschickt. Aus dem geringen Unterschied, den die beiden Einstellungen hier zeigen, kann man sehen, daß die Eigentemperatur der CO_2 Aether—Mischung von der des CO_2—Schnees kaum verschieden ist. Daß bei diesem Versuch der hydrostatische Einfluß gänzlich ausgeschaltet ist, rührt daher, daß bei der kleinen Aethermenge, mit der der CO_2—Schnee vorsichtig überschüttet wurde, das CO_2-Gerüst mit seinen als Abzugskanäle für die Badgase dienenden Poren bestehen geblieben ist, so daß nur der Barometerstand als temperaturbestimmend inbetracht

Tabelle 34.

Zeit	△ p	Zeit	△ p
11^{55} h	+ 0,5 mm	1^{55} h	— 0,1 mm
12 „	+ 0,6 „	2^{5} „	± 0,0 „
12^{5} „	+ 0,6 „	2^{10} „	± 0,0 „
12^{10} „	+ 0,5 „	2^{15} „	± 0,0 „
12^{15} „	+ 0,5 „	2^{20} „	± 0,0 „
1^{35} „	— 5,6 „	2^{25} „	± 0,0 „
1^{40} „	— 1,9 „	2^{35} „	± 0,0 „
1^{45} „	— 0,7 „	3 „	+ 0,2 „
1^{50} „	— 0,2 „	3^{15} „	+ 0,2 „

kommt. Dieselbe Erscheinung haben wir schon vorher beim Chlorbade [siehe ersten Teil der Tabelle 16, Seite 39] einmal beobachten können. Es ist dort hierauf verwiesen.

Da die Eigentemperatur eines Aetherbades mit der Sublimationstemperatur ϑ_0 des reinen CO_2 praktisch übereinstimmt, so kann man die Temperatur ϑ eines kräftig gerührten Aetherbades von der Höhe h wiedergeben durch die Formel $\vartheta = \vartheta_0^0 + \frac{h}{2} \times \frac{60,6}{0,067}$, worin $0,067 = \frac{\text{spez. Gewicht der ges. Lösung}}{\text{spez. Gewicht des Hg}}$ u. 60,6 gleich dem auf Seite 23 berechneten Quotienten $\frac{dp}{d\vartheta}$ (zwischen — 78^0 und — $79,5^0$) ist.

Stellen wir die entsprechenden Formeln für die im Abschnitt B II untersuchten Mischungen auf, so dürfen wir dort den Temperaturunterschied, den die Eigentemperatur der Bäder gegen die Sublimationstemperatur des festen CO_2 zeigt, nicht vernachlässigen. Diesen Temperaturunterschied entnehmen wir der Tab. 29 (Seite 57). Für die Mischung CO_2—H_2S

kommt außerdem ein anderer Wert für $\frac{dp}{d\vartheta}$ in Frage, da sich hier die Temperatur zwischen —82° und —83° bewegt, und zwar $\frac{dp}{d\vartheta} = 52$ (vergl. Tab. 7, Seite 22). Die gesuchten Formeln lauten:

für $C_2H_5Cl—CO_2$: $\vartheta = \vartheta_0 - 0{,}02^0 + \frac{h}{2} \times \frac{0{,}078^0}{60{,}6}$;

„ $SO_2—CO_2$: $\vartheta = \vartheta_0 - 0{,}03^0 + \frac{h}{2} \times \frac{0{,}109^0}{60{,}6}$;

„ $C_2H_6O—CO_2$: $\vartheta = \vartheta_0 - 0{,}07^0 + \frac{h}{2} \times \frac{0{,}066^0}{60{,}6}$ *);

„ $Cl_2—CO_2$: $\vartheta = \vartheta_0 - 0{,}81^0 + \frac{h}{2} \times \frac{0{,}117^0}{60{,}6}$;

„ $H_2S—CO_2$: $\vartheta = \vartheta_0 - 3{,}54^0 + \frac{h}{2} \times \frac{0{,}073^0}{52}$.

C. Verwendung des Dampfdruckthermometers bei der Ebullioskopie.

Waren die experimentellen Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit dem CO_2—Thermometer zu überwinden waren, verhältnismäßig gering gewesen, so gestalteten diese sich viel größer, als versucht wurde, das gleiche Prinzip der Temperaturmessung auf ein anderes Gebiet zu übertragen, nämlich auf Siedepunktsbestimmungen an Wasser und wässerigen Lösungen. Zwar leistet auf diesem Gebiete das Beckmann-Thermometer ausgezeichnete Dienste; aber es war doch von Interesse, festzustellen, ob auch mit dem Dampfdruckthermometer ähnliche Ergebnisse zu erreichen waren.

*) Dieser Wert gilt unter der Voraussetzung, daß das spez. Gewicht der gesättigten Lösung tatsächlich, wie angenommen, 0,900 ist.

Bei dem H_2O—Thermometer kam es zunächst einmal darauf an, das Füllgefäß und das Manometer so klein zu machen, daß beide Teile ganz in die siedende Flüssigkeit eintauchten, weil sonst das ins Thermometer eingefüllte Wasser sich an den kälteren Teilen des Apparats niedergeschlagen haben würde; für den Druck im Manometer wäre dann der Dampfdruck dieses Wassers maßgebend. Nach einer Reihe von Versuchen erwies sich der in Fig. 11 dargestellte Apparat als brauchbar[1]). Darin bilden AB und BC die Manometerschenkel; D ist das H_2O—Vorratsgefäß, in dessen Boden ein Pt—Draht eingeschmolzen ist, um eine gute Fortleitung der Wärme aus dem umgebenden Bade zu bewirken. Bei den ersten Versuchen bildete Hg die Sperrflüssigkeit. Um zu verhindern, daß diese nach dem Aufhören des Siedens — infolge des raschen Abnehmens des Dampdfrucks des H_2O — in das Vorratsgefäß zurückstieg, konnte bei E der Schenkel BA verschlossen werden. Das geschah mit Hilfe eines durch den Gummistopfen F eingeführten, zugespitzten Glasstabes, dessen Ende mit einem dünnen Gummischlauch überzogen war und sich deshalb eng an die ein wenig verengten Wände bei E anlegte. Dieser Verschluß war dicht und haltbar zugleich, im Gegensatz zu einem Glasschliff, der nach 3 bis 4 maligen Eintauchen in siedendes H_2O jedesmal zersprang. Hinter die beiden Schenkel, deren innere Durchmesser gleich groß waren, wurde eine mit Millimeterteilung versehene Glasskala gebunden, auf der während des Siedens der Stand der Hg—Kuppen ohne Schwierigkeit abgelesen werden konnte.

1) Länge von FB = 25 cm. Lichte Weite = 0,4 cm.
„ „ BC = 10 „.

Das Füllen des Vorratsgefäßes mit H_2O geschah nach einiger Uebung durch zweckmäßiges Bewegen des Apparats, der vorher mit einer Lösung von Chromsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure gründlich gereinigt worden war. Darauf wurde bei gewöhnlicher Temperatur der Schenkel AB ungefähr bis zur Höhe C mit gereinigtem Hg gefüllt, und dann der ganze Apparat in siedendes H_2O gestellt. Schon bei der Erwärmung wurde ein großer Teil der eingeschlossenen Luft durch das verdampfende H_2O ausgetrieben. Um auch die letzten Spuren zu beseitigen, wurde nach Verschluß des Schenkels bei F an das Ansatzrohr G vorsichtig die arbeitende Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen. Doch durfte das Evakuieren nicht so plötzlich erfolgen und so weit getrieben werden, daß in D heftiges Sieden eintrat, weil sonst der gesamte H_2O—Inhalt in den Schenkel CB geschleudert worden wäre, und dann erst wieder eine neue Füllung hätte vorgenommen werden müssen. Nach einiger Zeit konnte man sicher sein, daß die Luft entfernt, und der Raum zwischen Vorratsgefäß und Sperrflüssigkeit ganz mit H_2O—Dampf angefüllt war. Die Pumpe wurde abgestellt, und der Apparat bei E durch den Glasstab verschlossen, sobald das umgebende Bad aufhörte zu sieden. Damit war das Thermometer gebrauchsfertig.

Als Siedegefäß diente zuerst ein einfaches Becherglas, das mit der Gasflamme geheizt wurde. Doch zeigte ein merklicher Unterdruck im Manometer und eine inkonstante Einstellung, daß in Wirklichkeit das reine H_2O, an dem diese Versuche zuerst vorgenommen wurden, die Siedetemperatur nicht gleichmäßig an allen Stellen erreicht hatte. Das ist wohl auf die abkühlende Wirkung der umgebenden Luft zurückzuführen. Bessere Resultate wurden schon erzielt,

als statt des großen Becherglases ein weites Reagenzrohr benutzt wurde, das elektrisch geheizt werden konnte und von einem weiteren Glaszylinder umgeben war, so daß ein Luftmantel das Gefäß umhüllte. Damit war eine ungleichmäßige Abkühlung durch die Außenluft ausgeschlossen.

Brauchbare Ergebnisse erhielt man jedoch erst bei einer Versuchsanordnung, die im Folgenden an Hand der Fig. 12, die einen Schnitt durch die gesamte Siedevorrichtung darstellt, kurz beschrieben werden soll. Der ganze Apparat setzt sich zusammen aus drei immer kürzer werdenden, zylindrischen Glasgefäßen, deren Durchmesser jedesmal um 2 cm verschieden sind. Das äußerste hatte eine Länge von 28 cm und einen Durchmesser von 10 cm. An ihren Rändern trugen das kleinste und das mittlere Gefäß eigens dazu angefertigte Gummiringe [a und b], so daß die drei Gefäße ineinander gesetzt werden konnten, ohne daß sie sich gegenseitig berührten. Das innerste war das eigentliche Siedegefäß [S], das elektrisch geheizt wurde; dazu waren in seinem Boden zwei Pt—Drähte eingeschmolzen, die durch eine dünne Pt—Draht spirale miteinander verbunden waren. Die den Strom zuführenden Drähte verliefen an der Außenseite des Gefäßes und verließen den Raum zwischen dem kleinsten und mittleren Glasgefäße, der dem Luftmantel der letzten Anordnung entsprach, durch feine Löcher im Gummiring [a]. Der Pt—Heizdraht war in eine $1^1/_2$ cm hohe Schicht von Siedegranaten eingebettet, von deren Oberfläche die Dampfblasen während des Siedens in gleichmäßigem Strom in die Höhe stiegen. Der Raum zwischen dem mittleren und größten Gefäß war mit Wasser gefüllt, das durch eine Konstantandrahtspirale, die auf einem Glasrohr aufgewickelt war, ebenfalls elektrisch geheizt werden konnte. Die als Strom-

zuleitung dienenden Kupferdrähte verliefen in der Flüssigkeit selbst und traten durch Bohrungen im Gummiring ins Freie [b]. Eine größere Bohrung dieses Ringes enthielt außerdem noch ein Glasrohr [c], aus dem der beim Sieden gebildete Wasserdampf entweichen konnte. Erst durch diese Anordnung war eine von außen kommende Beeinflussung unmöglich gemacht, außer im obersten Teil, in dem sich der Dampf befand; dieser konnte noch von dem das Siedegefäß abschließenden Stopfen her abgekühlt werden. Letzterer war in der Längsrichtung durchschnitten, und eine Rille des Schnittes [d] vermochte den Schenkel AB des Thermometers aufzunehmen, so daß man in der Lage war, es bequem höher oder tiefer zu stellen. Ein Glasrohr [e] in der Bohrung einer der beiden Hälften bildete die Verbindung des Dampfraumes mit der Atmosphäre. Aus ihm entwich der Wasserdampf zum großen Teil; nur eine geringe Menge tropfte als Kondensat wieder ins Bad zurück. Damit war ja nun der große Nachteil verbunden, daß die Flüssigkeitsmenge mehr und mehr abnahm. Andrerseits aber blieb das Bad unbeeinflußt durch die kälteren Tropfen des kondensierten Wassers. Als notwendige Folge ergab sich daraus, daß die Zeit der Beobachtung des Thermometers nur kurz gewählt werden mußte. Das Ablesen der Hg—Kuppen gestaltete sich trotz der dreifachen Glas- und der zweifachen Wasserumhüllung nicht schwierig. Die von dem Durchgang der Lichtstrahlen durch die gekrümmten Glasoberflächen herrührenden Abweichungen von den Erscheinungen bei ebenen Trennungsflächen waren für beide Manometerschenkel dieselben. Da nur die Unterschiede der Höhen der Hg—Kuppen abgelesen werden brauchten, ergab sich hieraus kein Anlaß zu einer Störung. Doch beträgt die Genauigkeit der

Ablesungen nur im günstigsten Falle 0,1 mm. Bei größeren Höhenunterschieden ($> +3$ mm Hg) war eine Korrektion anzubringen infolge der hohen Temperatur und der damit verbundenen geringeren Dichte des Hg; denn zur Feststellung der Temperatur wurden die $\triangle$ p dem herrschenden, auf 0^0 und normale Schwere reduzierten Barometerstand hinzugefügt, um den Dampfdruck des eingeschlossenen H_2O zu erhalten. Die ihnen entsprechenden Temperaturen wurden dann einer Tabelle entnommen, die nach Beobachtungen von Holborn und Henning bezw. Holborn und Baumann[1]) die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Barometerstand wiedergibt. Die erste bemerkenswerte Feststellung, die mit dem H_2O—Thermometer gemacht wurde, war die, daß das Thermometer einen verschiedenen Stand hatte, je nachdem die Gesamthöhe des H_2O—Bades groß oder klein war. Für die folgenden Angaben soll, wie bisher, ein dem $\triangle$ p zugefügtes + einen Ueberdruck, ein — einen Minderdruck am Manometer angeben. So wurde z. B. bei einer Gesamthöhe von 18 cm eine Druckdifferenz von +4,6 mm bei 11,5 cm dagegen nur von +2,9 mm gemessen. Das Thermometer hatte dabei immer dieselbe Entfernung vom Boden des Siedegefäßes. Veränderte man aber nun in einem hohen Bade die Stellung des Thermometers, so zeigte sich auch da eine Verschiedenheit der Manometereinstellung. (Tab. 35)

Eine größere Höhenänderung war nicht angängig, weil sonst Teile des Manometers nicht in die Flüssigkeit eingetaucht hätten.

Wählte man nun eine ganz geringe Badhöhe von 5—6 cm und zog das Thermometer ganz in den Dampfraum, dann zeigte das Manometer eine konstante

1) Landolt-Börnstein-Roth: Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. 1912, Seite 365.

Tabelle 35.

Badhöhe = 16,5 cm.

△ p	Entfernung des H_2O— Vorratsgefäßes von der Badoberfläche.
+ 4,9 mm	15 cm
+ 4,1 mm	9,5 cm

Einstellung von ± 0,0 mm oder, wie auch einige Male beobachtet, von — 0,1 bis — 0,2 mm. Aus diesen Messungen ist wohl einwandfrei zu ersehen, daß der Dampfraum die eigentliche Siedetemperatur hat, was man ja bisher auch immer als richtig angenommen hat, während die Temperatur der Flüssigkeit einmal abhängig ist von ihrer Höhe, dann aber auch in demselben Bade von der Entfernung von der Oberfläche. Man sieht allerdings, daß die Temperaturverschiedenheit in demselben Bad weniger groß ist als bei den Bädern von gleichem Unterschied in der Gesamthöhe. Schon von Beckmann[1]) ist auf die Verschiedenheit der Temperaturen in den einzelnen Flüssigkeitsschichten und ihre Ursachen hingewiesen worden. Da keine zahlenmäßigen Angaben gefunden wurden, sind mit dem Beckmann-Thermometer entsprechende Versuche wiederholt worden. Von ihnen werden zwei angeführt. (Tab. 36)

Im Dampfraum war die Einstellung des Thermometers auf ± 0,002° konstant, wenn die Stellung im Dampfraum um 4 cm verändert wurde, ein Beweis für die einheitliche Temperatur im Dampfraum.

Bilden wir hier den Quotienten $\frac{\triangle \vartheta}{\triangle h}$, wo △h die Aenderung der Badhöhe über dem Thermometer-

1) Z. f. physik. Ch. 40, 134 (1902).

Tabelle 36.

I.

Thermometer	Gesamtbadhöhe
3,035°	17,5 cm
2,940°	12 „
2,860°	6 „
2,768° im Dampfraum	

Bei diesem Versuch. Thermometerende 1 cm über dem Boden des Siedegefäßes fest eingestellt.

II.

Thermometer	Badhöhe über Mitte des Thermometergefäßes	Gesamtbadhöhe
3,066°	15 cm	18 cm
3,001°	7 „	
2,760°	im Dampfraum	
3,035°	14 cm	17,5 „
2,980°	7,5 „	
2,768°	im Dampfraum	

gefäß bezeichnet, die bei dem Versuch I durch Aenderung der Gesamtbadhöhe und bei II durch Verstellen des Thermometers erzielt wurde, so bekommt man links $\frac{0{,}015^0}{1\text{ cm}}$ und rechts als Mittel aus den beiden Versuchen, die mit verschiedenen Thermometern vorgenommen wurden, $\frac{0{,}008^0}{1\text{ cm}}$. Die Werte änderten sich nicht, als bei einem weiteren Versuch das Thermometergefäß mit Stanniol umwickelt wurde, um dadurch Wärmewirkungen auszuschalten, die etwa vom Boden her durch Strahlung das Thermometer beeinflussen konnten.

Berechnen wir die entsprechenden Quotienten, die sich aus den vorher angeführten Messungen mit dem Dampfdruckthermometer ergeben, so müssen wir berücksichtigen, daß bei einer Dampfdruckänderung von 1 mm Hg die Temperaturänderung 0,037° beträgt. Für die gesuchten Werte bekommt man dann $\frac{0{,}009^0}{1\text{ cm Badhöhe}}$ bezw. $\frac{0{,}005^0}{1\text{ cm Badhöhe}}$; sie liegen also im selben Sinne wie

$\frac{0{,}015^0}{1\,\text{cm Badhöhe}}$ bezw. $\frac{0{,}008^0}{1\,\text{cm Badhöhe}}$. Da nun, wie durch einen Versuch gezeigt werden konnte, der Wert $\frac{\Delta\vartheta}{\Delta h}$ abnimmt, wenn das Thermometergefäß bei den verschiedenen Badhöhen in etwas größerer Entfernung vom Boden des Siedegefäßes angebracht war — $\frac{0{,}010^0}{1\ \text{cm}}$ wurde gefunden, wenn die Entfernung so groß war, daß sie etwa der Entfernung des Bogens C der Fig. 12 vom Boden entsprach, als die Messungen mit dem Dampfdruckthermometer vorgenommen wurden — so wird man wohl sagen können, daß die Messungen mit dem Dampfdruck- und dem Beckmann-Thermometer zu demselben Resultate führen. Es geht zugleich daraus hervor, daß beim H_2O—Dampfdruckthermometer nicht das H_2O im Vorratsgefäß D, sondern die in den oberen Teilen bei C kondensierten H_2O—Tröpfchen, die dort deutlich zu sehen waren, für den Dampfdruck maßgebend sind.

Für die weitere Betrachtung gehen wir nun von den Werten $\frac{0{,}010^0}{1\ \text{cm}}$ bezw. $\frac{0{,}005^0}{1\ \text{cm}}$ aus. Wir können aus dem bedeutend kleineren Wert von $0{,}005^0$ schließen, daß infolge des Aufsteigens der Dampfblasen in einem und demselben Bad bis zu einem gewissen Grade ein Temperaturausgleich stattfindet. Nimmt man an, daß sich nahezu die Temperatur der mittleren Badpartien als Ausgleichstemperatur herstellen wird, so muß der oben angegebene Wert von $\frac{0{,}010^0}{1\ \text{cm}}$ halb so groß sein wie der Wert, den man berechnen kann als Produkt aus dem Verhältnis der Dichten des siedenden H_2O und des Hg [$\frac{0{,}984}{13{,}56}$ = 0,073 cm Hg = 0,73 mm Hg (für 1 cm Badhöhe)] und dem oben

angeführten Wert 0,037° [= Aenderung der Siedetemperatur bei 1 mm Druckänderung]. Der so berechnete Wert ist $\frac{0{,}027^0}{1\,\text{cm Badhöhe}}$, und die Hälfte ist $\frac{0{,}013^0}{1\,\text{cm Badhöhe}}$. Die Uebereinstimmung mit $\frac{0{,}010^0}{1\,\text{cm Badhöhe}}$ ist nur mäßig; das nimmt aber nicht weiter wunder, da ja die gemachte Voraussetzung eines vollständigen Temperaturausgleichs nicht streng zutrifft. Jedenfalls aber sind die hydrostatischen Einflüsse deutlich nachzuweisen, und um sie bei genauen Siedepunktsbestimmungen auszuschalten, muß die Temperaturmeßvorrichtung im Dampfraum untergebracht werden; denn die Korrektion, die angebracht werden muß, wenn die Flüssigkeit die Meßvorrichtung enthält, läßt sich nur mit einem geringen Grad von Genauigkeit angeben. Das wird wohl der wesentliche Grund sein, weshalb man schon immer bei Siedepunktsbestimmungen das Thermometer in den Dampfraum bringt. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ist das natürlich nicht angängig. Hier muß die Meßvorrichtung in die Flüssigkeit eintauchen. Um aber die hydrostatischen Einflüsse zu eliminieren, ist es notwendig, daß die Entfernung der Meßvorrichtung von der Flüssigkeitsoberfläche bei beiden Messungen dieselbe ist. Die Dichteänderung, die das Lösungsmittel nach Hinzufügen des zu lösenden Stoffes erfahren wird, ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Es wurden nun mit dem Dampfdruckthermometer Molekulargewichtsbestimmungen an Harnstoff- und Resorcinlösungen vorgenommen, bei denen die angedeuteten Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden. Aus den abgelesenen Dampfdruckänderungen wurde die Aenderung der Siedetemperatur bestimmt. Das Volumen des Wassers wurde an Marken abgelesen, die

am Siedegefäß angebracht waren, und dann in g umgerechnet. Das Molekulargewicht M kann dann nach der Formel $M=E\frac{m}{t}$ berechnet werden, wenn E die ebullioskopische Konstante für Wasser, t die Siedepunktserhöhung und m die Menge des gelösten Stoffes in Gramm bedeutet, die auf 100 g Wasser kommen. Der zu lösende Stoff wurde im Wägegläschen abgewogen und dann ins Siedegefäß geschüttet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 37 angeführt.

Tabelle 37.

Dampfdruck-thermometer H_2O	Lösg.	Barometer-stand in mm Hg	Aenderung der Siedetemp.	g Harnstoff in 100 g H_2O	M
+ 4,6 mm	+ 9,3 mm	749,5	+ 0,174°	2,5082	73,3
+ 3,1 „	+ 8,9 „	752,5	+ 0,214°	2,8603	69,5
+ 3,0 „	+ 9,4 „	753,5	+ 0,238°	3,3432	73,7

Eine Bestimmung mit dem Beckmann-Thermometer ergab M = 72,7. Der berechnete Wert beträgt M = 60. Für die Abweichung, die schon Beckmann[1]) und Landsberger[2]) gefunden haben, gibt Beckmann eine nicht ganz einleuchtende Deutung. Er führt sie anscheinend zurück auf einen partiellen Zerfall des Harnstoffs. Es ist zwar nachgewiesen worden[3]), daß sich Harnstoff in einer $^1/_{10}$ n Lösung zu 4—5% in isocyansaures Ammonium umwandelt, das seinerseits wieder durch Aufnahme von H_2O—Molekülen z. T. in kohlensaures Ammonium übergeht, von dem ein Teil als NH_3 und CO_2 während des Siedens die Lösung verlassen kann. Das

1) Z. f. physik. Chemie 6, 460 (1890).
2) Z. f. anorg. Chemie 17, 434, 450 (1898)
3) J. Walther u. J. Hambly: Jour. Chem. Soc. 67, 746 (1895).

Verschwinden einer gewissen Menge von Harnstoff läßt allerdings ein zu großes Molekulargewicht erwarten. Andrerseits aber wirkt die Entnahme der H_2O—Moleküle und ebenso die mit der Salzbildung verbundene Jonenaufspaltung im Sinne einer Verkleinerung des Molekulargewichts. Wie weit die beiden einander entgegengesetzt wirkenden Einflüsse sich geltend machen, ist nicht untersucht worden. Es wurden nun Versuche gemacht, festzustellen, wie viel von dem gelösten Harnstoff wieder aus einer Lösung zurückgewonnen werden konnte. Dazu wurde eine Harnstofflösung von bekanntem Gehalt in einer Pt—Schale längere Zeit gekocht, dann auf dem Wasserbade eingeengt und bei 100° im Trockenschrank bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Es wurde gefunden, daß von 3,2726 g Harnstoff nach diesem Vorgang noch 3,2110 g vorhanden waren; der Verlust beträgt 1,9%. Dabei ist aber noch nicht bestimmt, wie viel von dem Gesamtverlust auf die Zeit des Siedens zu rechnen ist. Nehmen wir aber auch an, daß der Verlust nur auf diese Zeit entfällt, so ist er doch noch zu gering, um den großen Unterschied in dem berechneten und gefundenen Molekulargewicht hervorzurufen. Mit der allmählich verlaufenden Abgabe von CO_2 und NH_3 müßte ferner die Konzentration nach und nach abnehmen, und man müßte verschiedene Werte für das Molekulargewicht erhalten, je nachdem die Bestimmung kurz nach dem Ansetzen der Lösung oder erst nach längerem Sieden gemacht würde. Doch konnte darin kein Unterschied gefunden werden. Eine Erklärung für die Abweichung würde die Annahme bieten, daß in der Lösung eine teilweise Polymerisation des Harnstoffs vorliegt. Doch können weitere Anhaltspunkte dafür nicht angegeben werden.

Es folgen noch 2 Molekulargewichtsbestimmungen in wässerigen Resorcinlösungen. (Tabelle 38).

Tabelle 38.

Dampfdruck-thermometer H_2O	Lösg.	Barometer-stand in mm Hg.	Aenderung der Siedetemp.	g Resorcin in 100 g H_2O	M
+ 2,1 mm	+ 5,9 mm Hg	746,9	+0,147°	3,2876	118,7
+ 40,0 „	+ 91 „ Paraffinöl =	749,7	+0,118°	2,6408	116,4
+ 2,5 „	+ 5,7 mm Hg				

Eine Bestimmung mit dem Beckmann-Thermometer lieferte für M den Wert 118,3, während 110 der theoretische Wert ist. Die von anderer Seite gefundenen Werte stimmen mit den obigen überein[1]). Bei dem 2. Versuch war nicht Hg, sondern Paraffinöl als Sperrflüssigkeit im Dampfdruckthermometer benutzt worden. Infolge seiner geringeren Dichte sind die Ausschläge am Manometer bedeutend größer, wodurch die Genauigkeit wesentlich erhöht wird. Doch ist die Handhabung des Thermometers auch wieder schwieriger und umständlicher, und gar zu leicht dringt bei der kleinsten Abkühlung das Paraffinöl in das H_2O—Vorratsgefäß; eine Reinigung kostet dann recht viel Zeit und Mühe.

Vergleichen wir aber die Resultate, die mit dem H_2O—Dampfdruckthermometer erhalten worden sind, mit denen des Beckmann-Thermometers, so wird man wohl sagen können, daß erstere ebenso zuverlässig und brauchbar sind wie letztere. Nur ist die Handhabung des Dampfdruckthermometers nicht ganz einfach, so daß es für den praktischen Gebrauch wohl kaum in Frage kommt.

1) Siehe Landolt-Börnstein-Roth: Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. 1912, Seite 828.

D. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1) Der Roozeboomsche Isobarenschnitt ist bei 750 mm Druck für das System Kohlendioxy-Aether festgelegt worden.

2) Der Unterschied der Eigentemperatur von Mischungen aus festem Kohlendioxyd mit Aethylchlorid, Schwefeldioxyd, Methyläther, Chlor und Schwefelwasserstoff gegen die Sublimationstemperatur von reinem Kohlendioxyd ist bestimmt worden.

3) Das von Caspar gebrauchte Thermometer ist in eine handlichere Form gebracht worden. Mit allen Thermometern konnte auf verschiedene Weise der Nachweis des hydrostatischen Einflusses bei flüssigen Bädern erbracht werden.

4) Die Messung mit dem Dampfdruckthermometer ist von Kohlendioxyd auf Wasser übertragen und zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt worden.

Die vorstehende Arbeit wurde vom Sommersemester 1913 bis zum Ausbruch des Krieges in der Abteilung für physikalische Chemie beim chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Herrn Professor Dr. A. Thiel,

auf dessen Anregung ich die Arbeit in Angriff nahm, möchte ich für das Interesse, mit dem er die Arbeit verfolgte, und für das Entgegenkommen, das ich in jeder Hinsicht bei ihm gefunden habe, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abstatten.

Infolge des Krieges hat sich die Drucklegung der Arbeit verzögert.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Eugen Schulte, wurde am 12. 8. 1890 in Lüdenscheid (Westf.) als Sohn des Amtsrentmeisters Fritz Schulte und seiner Ehefrau Ida geb. Schumacher geboren; ich bin evangelischer Konfession und besitze die preußische Staatsangehörigkeit. Von Ostern 1897 bis Ostern 1901 besuchte ich die Volksschule und dann das Realgymnasium meiner Vaterstadt, das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Sommer- und Wintersemester 1910 studierte ich an der Universität Freiburg i. B. Physik, Chemie und Mathematik, um mich für das Lehrfach vorzubereiten, und setzte Ostern 1911 das Studium an der Universität Marburg fort. Hier bestand ich Ostern 1912 das Turnlehrerexamen. Am 16. 12. 14. bestand ich das Examen rigorosum. Am 18. 1. 15. wurde ich zum Heeresdienst eingezogen, aus dem ich am 13. 1. 19. wieder entlassen wurde. Gegenwärtig (seit dem 15. 1. 19) bin ich Assistent am physikalisch-chemischen Institut der Marburger Universität.

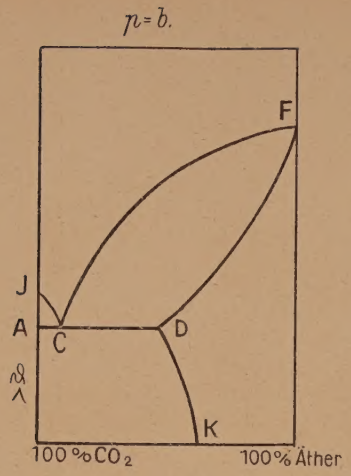

Fig. 1.

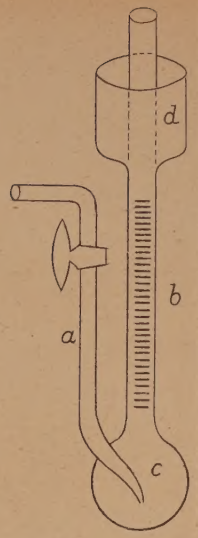

Fig. 2.

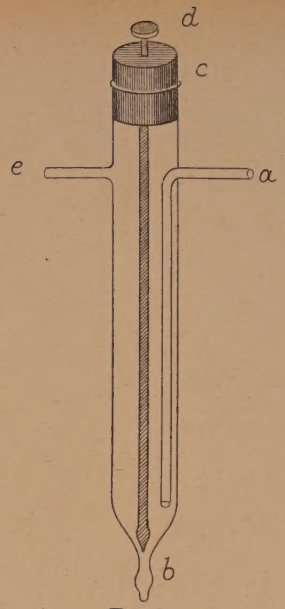

Fig. 3.

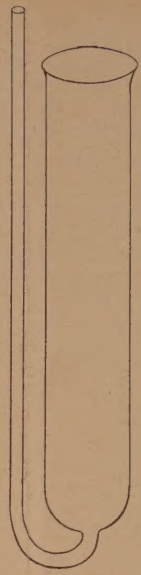

Fig. 4.

Fig. 6.

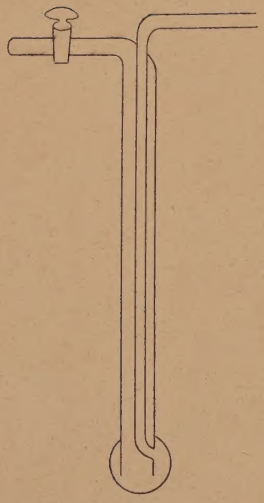

Fig. 8.

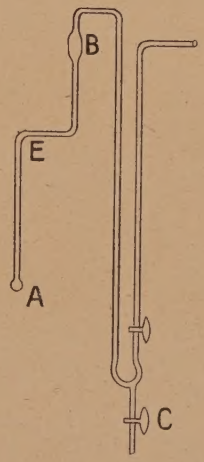

Fig. 9.

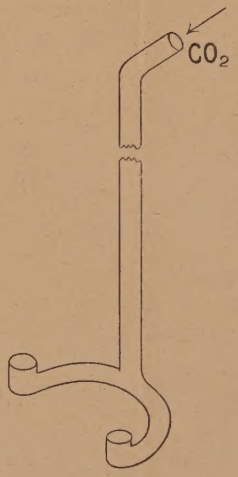

Fig. 10.

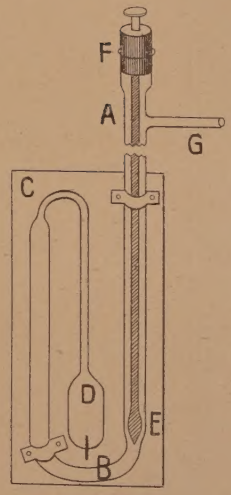

Fig. 11.

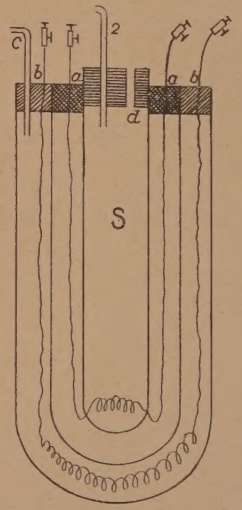

Fig. 12

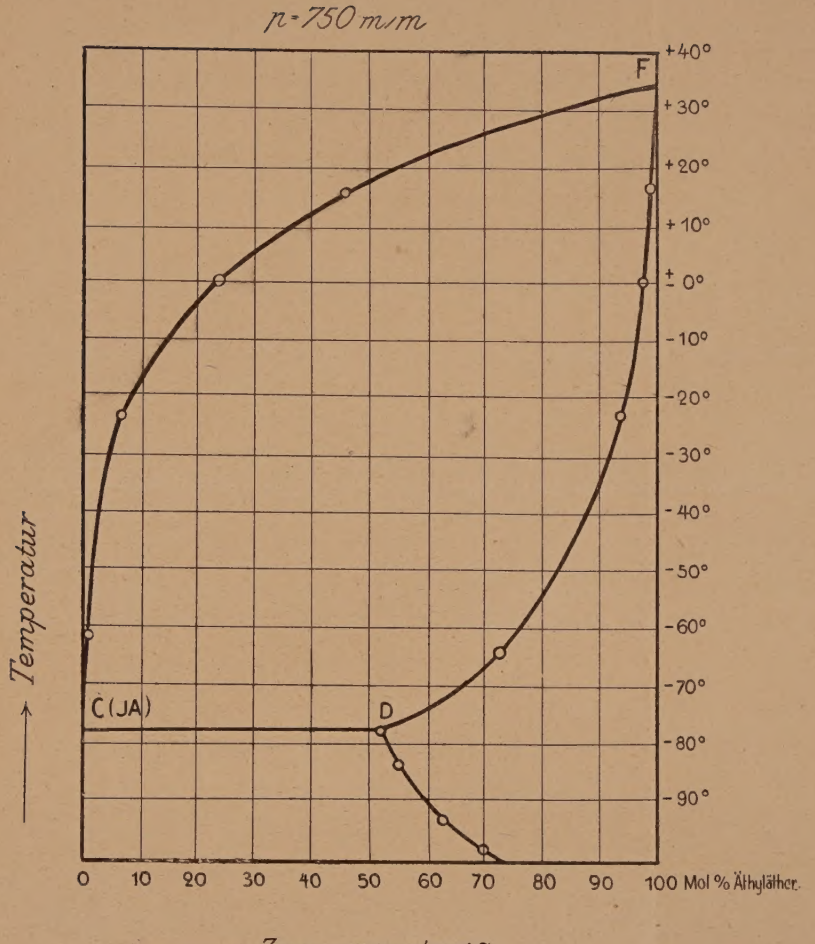
p = 750 m/m
Temperatur
+40°
+30°
+20°
+10°
± 0°
-10°
-20°
-30°
-40°
-50°
-60°
-70°
-80°
-90°
F
C (JA)
D
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 Mol % Äthyläther.
Zusammensetzung.

Fig. 5.

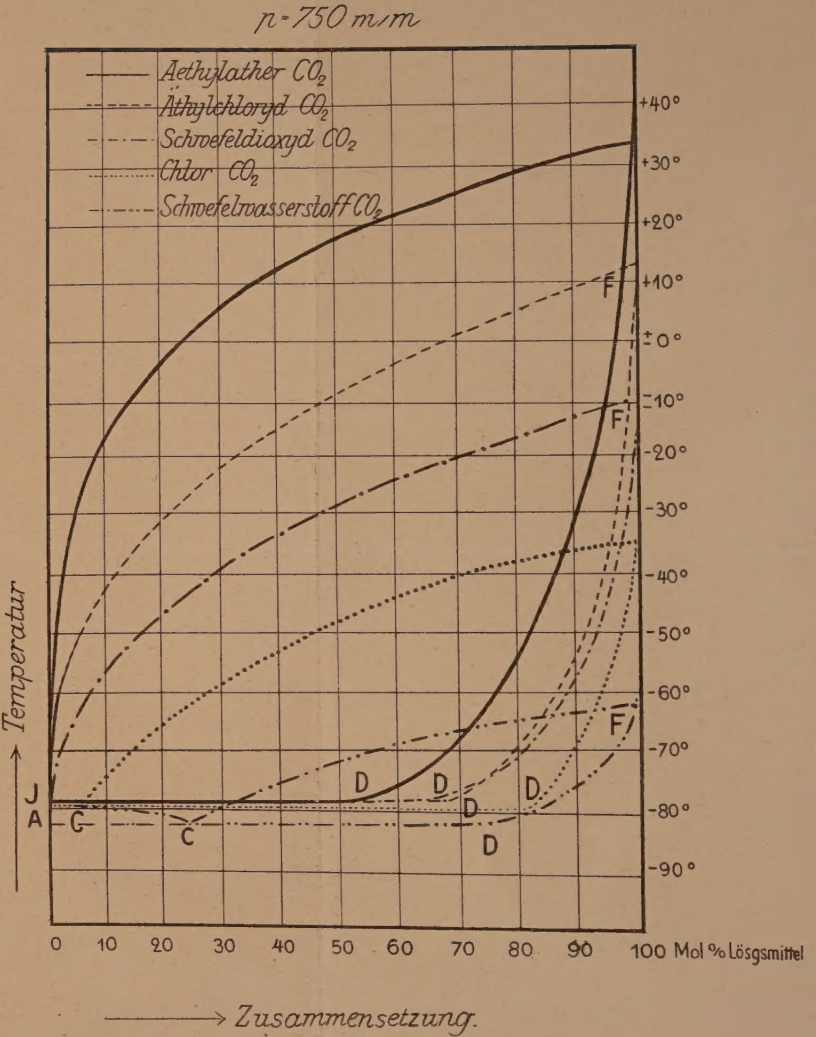
p = 750 m/m
Äthylather CO_2
Äthylchloryd CO_2
Schwefeldioxyd CO_2
Chlor CO_2
Schwefelwasserstoff CO_2
Temperatur
+40°
+30°
+20°
+10°
± 0°
-10°
-20°
-30°
-40°
-50°
-60°
-70°
-80°
-90°
F
F
F
F
D
D
D
D
D
J
A
C
C
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 Mol % Lösgsmittel
Zusammensetzung.

Fig. 7